



UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA  
Faculdade de Ciências e Tecnologia  
Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial

**Métodos de Taguchi Aplicados à Análise Cromatográfica  
na Identificação de Isocianatos**

Por

Fabiana da Silva Jorge

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Gestão Industrial.

**Orientadora: Doutora Ana Sofia Matos**

**Co-Orientadora: Doutora Isabel Castanheira**

**Lisboa**

**2010**







## Agradecimentos

Durante o desenvolvimento desta dissertação foram vários os intervenientes que se revelaram fundamentais para a sua conclusão.

Em primeiro lugar, à Prof. Ana Sofia Matos, do Departamento de Engenharia e Gestão Industrial, a minha orientadora, pela empenho e dedicação com que orientou esta investigação e pela disponibilidade na resolução dos problemas que surgiram.

Agradeço à Dra. Isabel Castanheira, do Departamento de Alimentação e Nutrição, do Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge, minha co-orientadora, pela oportunidade que me foi concedida de participar na investigação que decorria no mesmo Instituto e pelo apoio oferecido no decorrer da investigação.

À Eng. Catarina André, estagiária do Departamento de Alimentação e Nutrição, do Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge, que realizou todas as separações cromatográficas, pela disponibilidade e conhecimentos de cromatografia que me transmitiu.

Por fim, agradeço à minha família e aos meus amigos pelo incentivo que sempre me transmitiram e, no primeiro, caso pela oportunidade que me ofereceram de estudar.

Obrigado.



## Resumo

O Desenho de Experiências, tanto o Clássico como os Métodos de Taguchi, tem merecido, cada vez mais, uma atenção crescente nas mais diversas áreas do conhecimento, quer ao nível científico como industrial. O ramo da química constitui uma das áreas privilegiadas onde a utilização do Desenho de Experiências tem permitido alcançar ganhos significativos. No entanto, ao nível dos instrumentos de laboratório, muito pouco trabalho tem sido feito.

A presente dissertação tem como principal objectivo aplicar os Métodos de Taguchi na optimização do método cromatográfico de separação de nove isocianatos, utilizado em HPLC (High-Pressure Liquid Chromatography - Cromatografia Líquida de Alta Pressão) para UPLC<sup>TM</sup> (Ultra Performance Liquid Chromatography - Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência).

O processo de optimização do método cromatográfico passou por duas fases: a identificação dos isocianatos e quantificação dos mesmos. Para a identificação dos 9 picos aplicou-se o método de Taguchi com características estáticas (um sinal de entrada), cujo objectivo visou a separação dos picos pelo aumento da resolução entre os picos adjacentes. A fase de quantificação considerou o estudo de características dinâmicas (vários sinais de entrada) com o intuito de reduzir a variabilidade da área de cada pico. Antes, porém, da aplicação dos métodos de Taguchi, realizou-se um estudo de Repetibilidade e Reprodutibilidade (R&R) ao cromatógrafo, com o objectivo de avaliar a qualidade do processo de medição.

O planeamento de experiências foi realizado utilizando uma matriz  $L_9$ , com quatro factores de controlo a três níveis cada e um factor de sinal igualmente a três níveis (para a característica dinâmica). No estudo R&R considerou-se duas concentrações diferentes e participaram três operadores.

A análise dos resultados obtidos permitiu seleccionar dois métodos de separação, validados pelas respectivas experiências de confirmação. Estes dois métodos permitiram obter uma separação completa dos nove isocianatos. O estudo R&R permitiu concluir que o operador não influencia o processo de leitura dos picos, no entanto, o instrumento em estudo apresenta algumas deficiências ao nível da capacidade de discriminação das leituras (resolução do instrumento).

**Palavras Chave:** Desenho de Experiências; Métodos de Taguchi; Características Dinâmicas; Estudo R&R; Razão S/N Maior-é-Melhor



## Abstract

The design of experiments, via both classic and Taguchi's methods, has been the focus of attention from several fields of knowledge, including the scientific and the industry ones. The design of experiments has achieved significant gains in the chemistry field. Nevertheless, in terms of its use regarding lab equipment, little work has been done.

The focus of this research is the application of Taguchi Methods in order to optimize a chromatography method used in HPLC (High-Pressure Liquid Chromatography), for the separation of nine isocyanates, to an UPLC<sup>TM</sup> (Ultra Performance Liquid Chromatography) one.

The optimization of the chromatography method was accomplished in two steps: first, the identification of the isocyanates and second, their quantification. In order to identify the 9 isocyanates, Taguchi methods for static characteristics (one input signal) were applied, so that each peak was separated from its adjacent one, by increasing the resolution between them. In the quantification step a dynamic characteristic (several input signals) was studied so that the variability of the peak area could be reduced. However, before the Taguchi methods were applied, a repeatability and reproducibility study (R&R) was performed on the chromatograph in order to appraise the quality of the measuring process.

The planning of the experiments was performed using a  $L_9$  orthogonal array, with four control factors, three levels each, and one signal factor, also with three levels (for the dynamic characteristic). On the R&R study two different concentrations were considered and three operators took part.

The findings from this research enabled the selection of two separation methods that were validated with confirmation experiments. With these two methods the nine isocyanates were completely separated. The R&R study revealed that the operator didn't change the measuring process, though the studied equipment had some deficiencies on its capacity to distinguish between measurements (the equipment resolution).

**Key Words:** Experimental Design; Taguchi Methods; Dynamic Characteristics; R&R Study; S/N Ratio Larger-the-better



# Lista de Abreviaturas

2.4-TDI 2,4-toluenodiisocianato

2.6-TDI 2,6-toluenodiisocianato

4.4'-MDI 4,4'-difenilmetanodiisocianato

ACN Acetonitrilo

ANOM *Analysis of Means*

ANOVA Analysis of Variance

BEH Ethylene Bridged Hybrid

Ciclohexil Ciclohexilisocianato

Dímero 2,4-toluenodiisocianato dímero

ECD Electroquímico

Fenil Fenilisocianato

*g.l.* Graus de liberdade

HDI Hexametilenodiisocianato

HPLC High-Pressure Liquid Chromatography

$LIC_{\bar{X}}$  Limite Inferior de Controlo da Carta de Médias

$LIC_R$  Limite Inferior de Controlo da Carta de Amplitudes

$LSC_{\bar{X}}$  Limite Superior de Controlo da Carta de Médias

*LSC<sub>R</sub>* Limite Superior de Controlo da Carta Amplitudes

*NDI* Naftaleno 1,5-diisocianato

*PI* Padrão Interno

*RI* Índice Refractivo

*R&R* Repetibilidade e Reprodutibilidade

*SS<sub>C</sub>* Soma dos quadrados da concentração

*TEA* Trietilamina

*UPLC<sup>TM</sup>* Ultra Performance Liquid Chromatography

*UV* Ultravioleta

*VIM* Vocabulário Internacional de Metrologia

# Simbologia

$k'$	Factor de Capacidade
$\alpha$	Nível de significância
$\dot{\alpha}$	Factor de Separação
$\beta$	Declive da Recta
$F_0$	Estatística da análise de variância de um factor
$H_0$	Hipótese nula nos testes de hipóteses
$L$	Comprimento da coluna
$M$	Sinal de Entrada da característica dinâmica
$MS$	Desvio quadrático médio de um factor
$N$	Número de pratos teóricos
$n$	Número de experiências estudo R&R
$n_m$	Número de moles do composto na fase móvel
$n_s$	Número de moles total de um composto
$R$	Amplitude
$r$	Dimensão da amostra estudo R&R
$\bar{R}$	Média das amplitudes de um operador
$\bar{\bar{R}}$	Média das amplitudes dos operadores
$R_s$	Resolução de dois picos adjacentes

$R_{Exp}$	Amplitude de medições
$R_{VO}$	Amplitude das médias dos operadores
$s$	Número de repetições
$\hat{\sigma}_{R\&R}$	Desvio padrão estimado para a repetibilidade e reprodutibilidade
$\sigma_{VO}$	Desvio padrão estimado para a reprodutibilidade ajustada
$\hat{\sigma}_{VO}$	Desvio padrão estimado para a reprodutibilidade
$\hat{\sigma}_{VE}$	Desvio padrão estimado para a repetibilidade
$\hat{\sigma}_{Exp}$	Desvio padrão estimado entre experiências
$\hat{\sigma}_T$	Desvio padrão estimado da variação total
$S/N$	Razão Sinal-Ruído
$SS$	Soma dos quadrados de um factor
$SS_T$	Soma dos quadrados total
$SS_O$	Soma dos quadrados do operador
$SS_{Exp}$	Soma dos quadrados das experiências
$SS_{OExp}$	Soma dos quadrados da interacção operador/experiência
$SS_e$	Soma dos quadrados do erro
$t_r$	Tempo de retenção
$t_w$	Largura do pico
$u$	Velocidade média do solvente
$u_x$	Velocidade de deslocação de uma banda $X$
$VE$	Repetibilidade
$V_{Exp}$	Variação entre experiências
$VO$	Reprodutibilidade

$VT$  Variação Total

$\bar{X}$  Média das medições de um operador

$\bar{\bar{X}}$  Média das medições dos operadores

$y_{ijk}$  Observação da medição  $k$ , da experiência  $i$ , do operador  $j$

$y_{ijk}$  Observação da medição  $r$ , da experiência  $k$  proveniente do conjunto  $i$ , pelo operador  $j$





# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Contextualização . . . . .	1
1.2	Motivação . . . . .	3
1.3	Objectivos . . . . .	4
1.4	Estrutura da Dissertação . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Revisão Literária</b>	<b>7</b>
2.1	Introdução . . . . .	7
2.2	A Cromatografia . . . . .	7
2.2.1	Cromatografia Líquida . . . . .	8
2.2.2	O Processo de Separação . . . . .	9
2.2.3	Parâmetros de Retenção . . . . .	10
2.2.4	O Equipamento de Cromatografia . . . . .	12
2.2.5	Métodos de Separação . . . . .	13
2.2.6	Estratégia de Separação . . . . .	14
2.2.7	Análise Qualitativa e Quantitativa . . . . .	15
2.3	Estudo R&R . . . . .	16
2.3.1	Método da média e amplitude . . . . .	22
2.3.2	Método da análise de variância - ANOVA . . . . .	28
2.3.3	Método da análise de variância - ANOVA com cadeias hierárquicas . . . . .	33
2.4	Métodos de Taguchi . . . . .	36
2.4.1	Planeamento das experiências . . . . .	37
2.4.2	Análise de Dados . . . . .	42
2.4.3	Tratamento de Dados . . . . .	44

2.4.4	Estudo de Características Dinâmicas . . . . .	48
<b>3</b>	<b>Metodologia de Investigação</b>	<b>55</b>
3.1	Introdução . . . . .	55
3.2	Estratégia de Investigação . . . . .	55
3.2.1	Cromatografia . . . . .	55
3.2.2	Estudo R&R . . . . .	57
3.2.3	Métodos de Taguchi com Características Dinâmicas . . . . .	58
3.2.4	Métodos de Taguchi com Características Estáticas . . . . .	64
3.3	Recolha de Dados . . . . .	66
3.3.1	Estudo R&R . . . . .	66
3.3.2	Métodos de Taguchi com Características Dinâmicas . . . . .	70
3.3.3	Métodos de Taguchi com Características Estáticas . . . . .	72
3.4	Potenciais Problemas . . . . .	73
<b>4</b>	<b>Resultados Obtidos</b>	<b>75</b>
4.1	Introdução . . . . .	75
4.2	Estudo R&R . . . . .	75
4.2.1	Análise Gráfica . . . . .	75
4.2.2	Análise Numérica . . . . .	77
4.2.3	Método da Análise de Variância . . . . .	82
4.2.4	Correlação Parcial . . . . .	87
4.3	Característica Dinâmica: Área do Pico . . . . .	90
4.3.1	Análise das Respostas Médias . . . . .	96
4.3.2	Análise de Variância - Polinómios Ortogonais . . . . .	100
4.4	Característica Estática - Resolução . . . . .	109
4.4.1	Cálculo da Resolução e da Razão Sinal-Ruído . . . . .	109
4.4.2	Análise das Respostas Médias . . . . .	113
4.4.3	Análise de Variância - Polinómios Ortogonais . . . . .	116
4.4.4	Desenho de Experiências Clássico . . . . .	122
4.4.5	Análise de Variância S/N - Dados Transformados . . . . .	129
4.5	Experiências de Confirmação . . . . .	133

4.5.1	Método 1 - Separação de 6 Isocianatos . . . . .	133
4.5.2	Método 2 - Separação de 3 Isocianatos . . . . .	136
4.5.3	Método 3 - Separação de 6 Isocianatos (Dados Transformados) . . . . .	138
<b>5</b>	<b>Conclusões e Recomendações</b>	<b>141</b>
5.1	Objectivos da Investigação: Sumário de Conclusões . . . . .	141
5.1.1	Objectivo 1: Avaliação do Equipamento de Medição . . . . .	141
5.1.2	Objectivo 2: Redução da Variabilidade da Área . . . . .	142
5.1.3	Objectivo 3: Maximização da resolução de picos adjacentes . . . . .	144
5.2	Recomendações para investigações futuras . . . . .	147
	<b>Bibliografia</b>	<b>152</b>
	<b>Anexos</b>	<b>152</b>
<b>A</b>	<b>Tabela de Constantes - <math>d_2^*</math></b>	<b>153</b>
<b>B</b>	<b>Polinómios Ortogonais</b>	<b>155</b>
<b>C</b>	<b>Registo de Dados para o Estudo R&amp;R</b>	<b>157</b>
<b>D</b>	<b>Dados do Estudo R&amp;R</b>	<b>159</b>
D.1	Isocianato: 4.4'-MDI . . . . .	159
D.2	Isocianato: 2.4-TDI . . . . .	160
D.3	Isocianato: HDI . . . . .	161
D.4	Isocianato: Ciclohexil . . . . .	162
D.5	Isocianato: NDI . . . . .	163
D.6	Isocianato: Dímero . . . . .	164
D.7	Isocianato: Fenil . . . . .	165
D.8	Isocianato: PI . . . . .	166
<b>E</b>	<b>Cálculos do Estudo R&amp;R</b>	<b>167</b>
E.1	Cálculos Iniciais . . . . .	167
E.2	Cartas de Controlo de Amplitudes e de Médias . . . . .	173
E.2.1	Cálculo dos limites de controlo - Estudo R&R . . . . .	173

E.2.2	Cartas de Controlo de Amplitudes . . . . .	175
E.2.3	Cartas de Controlo de Médias . . . . .	178
E.3	Método da ANOVA - Interação Operador/Experiência é significativa? . . . . .	181
E.4	Tabelas ANOVA - Método Análise de Variância com cadeias hierárquicas . . . . .	185
<b>F</b>	<b>Dados Característica Dinâmica: Área</b>	<b>189</b>
F.1	Isocianato: 4.4'-MDI . . . . .	189
F.2	Isocianato: 2.4-TDI . . . . .	190
F.3	Isocianato: HDI . . . . .	191
F.4	Isocianato: Ciclohexil . . . . .	192
F.5	Isocianato: NDI . . . . .	193
F.6	Isocianato: Dímero . . . . .	194
F.7	Isocianato: Fenil . . . . .	195
F.8	Isocianato: PI . . . . .	196
<b>G</b>	<b>Cálculos Característica Dinâmica: Área</b>	<b>197</b>
G.1	Área do Pico vs. Concentração da Amostra . . . . .	197
G.2	Variabilidade dos dados obtidos . . . . .	200
G.3	Carta de Controlo de Amplitudes - Repetição Área . . . . .	203
G.4	Carta de Controlo de Amplitudes - Replicação Área . . . . .	207
G.5	Razão Sinal-Ruído: Característica Dinâmica Área . . . . .	211
G.6	Análise Respostas Médias: Área . . . . .	215
G.6.1	Variabilidade: Razão Sinal-Ruído . . . . .	215
G.6.2	Sensibilidade: Declive da Recta Linear . . . . .	221
G.7	Análise Variância: Área . . . . .	227
G.7.1	Variabilidade: Razão Sinal-Ruído . . . . .	227
G.7.2	Sensibilidade: Declive da Recta . . . . .	235
<b>H</b>	<b>Dados Característica Estática: Tempo de Retenção e Largura do Pico</b>	<b>243</b>
<b>I</b>	<b>Cálculos Característica Estática: Resolução</b>	<b>251</b>
I.1	Carta de Controlo de Amplitudes - $t_r$ . . . . .	251
I.2	Carta de Controlo de Amplitudes - $t_w$ . . . . .	261

I.3	Resolução e Razão Sinal-Ruído: Característica Estática . . . . .	271
I.4	Análise Respostas Médias: Resolução . . . . .	274
I.4.1	Média da Resolução . . . . .	274
I.4.2	Razão Sinal-Ruído . . . . .	279
I.5	Análise de Variância . . . . .	284
I.5.1	Picos $t_2$ e $t_3$ . . . . .	284
I.5.2	Picos $t_3$ e $t_4$ . . . . .	285
I.5.3	Picos $t_4$ e $t_5$ . . . . .	286
I.5.4	Picos $t_5$ e $t_6$ . . . . .	287
I.5.5	Picos $t_6$ e $t_7$ . . . . .	288
I.5.6	Picos $t_7$ e $t_8$ . . . . .	289
I.5.7	Picos $t_8$ e $t_9$ . . . . .	290
I.6	DOE Clássico - Análise de Variância e Verificação de Pressupostos . . . . .	291
I.6.1	Picos $t_2$ e $t_3$ . . . . .	291
I.6.2	Picos $t_3$ e $t_4$ . . . . .	295
I.6.3	Picos $t_4$ e $t_5$ . . . . .	299
I.6.4	Picos $t_5$ e $t_6$ . . . . .	304
I.6.5	Picos $t_6$ e $t_7$ . . . . .	308
I.6.6	Picos $t_7$ e $t_8$ . . . . .	313
I.6.7	Picos $t_8$ e $t_9$ . . . . .	318
I.7	Análise de Variância - Dados Transformados . . . . .	322
I.7.1	Picos $t_2$ e $t_3$ . . . . .	322
I.7.2	Picos $t_3$ e $t_4$ . . . . .	324
I.7.3	Picos $t_4$ e $t_5$ . . . . .	326
I.7.4	Picos $t_5$ e $t_6$ . . . . .	328
I.7.5	Picos $t_6$ e $t_7$ . . . . .	330
I.7.6	Picos $t_7$ e $t_8$ . . . . .	332
<b>J</b>	<b>Experiências de Confirmação</b>	<b>335</b>
J.1	Método de Separação 1 . . . . .	335
J.2	Método de Separação 2 . . . . .	340

J.3	Método de Separação 3 . . . . .	343
-----	---------------------------------	-----

# Lista de Figuras

2.1	Representação Esquemática da Separação ( <i>Adaptado de Ahuja e Jespersen (2006)</i> )	9
2.2	Resolução num cromatograma ( <i>Adaptado de Ahuja e Jespersen (2006)</i> ) . . . . .	12
2.3	Recta de Calibração . . . . .	16
2.4	Exactidão ( <i>Adaptado de AIAG (2002)</i> ) . . . . .	17
2.5	Estabilidade ( <i>Adaptado de AIAG (2002)</i> ) . . . . .	18
2.6	Linearidade ( <i>Adaptado de AIAG (2002)</i> ) . . . . .	18
2.7	Repetibilidade ( <i>Adaptado de AIAG (2002)</i> ) . . . . .	19
2.8	Reprodutibilidade ( <i>Adaptado de AIAG (2002)</i> ) . . . . .	20
2.9	Fontes de variação no sistema e processo de medição ( <i>Adaptado de Barrentine (1991)</i> ) . . . . .	21
2.10	Desenho Hierárquico Equilibrado . . . . .	34
2.11	Esquema de um Processo Genérico ( <i>Adaptado de Ross (1988)</i> ) . . . . .	37
2.12	Esquema Métodos de Taguchi ( <i>Adaptado de Wu et al. (2005)</i> ) . . . . .	38
2.13	Grafo Linear ( <i>Adaptado de Peace (1993)</i> ) . . . . .	41
2.14	Componentes de variação linear e quadrática ( <i>Adaptado de Ross (1988)</i> ) . . . . .	47
2.15	Função do Sistema Ideal - $y = \beta M$ ( <i>Adaptado de Tzeng e Chiu (2003)</i> ) . . . . .	51
2.16	Função do Sistema Real - $y_{ij} = \beta M_i + e_{ij}$ ( <i>Adaptado de Tzeng e Chiu (2003)</i> ) . . . . .	52
3.1	Esquema Separação dos Compostos . . . . .	57
3.2	Procedimento Análise de Dados Estudo R&R . . . . .	59
3.3	Comportamento da característica dinâmica . . . . .	59
3.4	Sistema de Medição em Estudo . . . . .	60
3.5	Processo Recolha Dados . . . . .	68
4.1	Carta Controlo de Amplitudes: 2.6-TDI . . . . .	76

4.2	Carta Controlo de Médias: 2.6-TDI . . . . .	76
4.3	Área do Pico vs. Sinal - 2.6-TDI . . . . .	90
4.4	Área do Pico vs. Sinal - Dímero . . . . .	90
4.5	Área do pico para o isocianato Dímero . . . . .	91
4.6	Variabilidade - 2.6-TDI . . . . .	91
4.7	Variabilidade - 4.4'-MDI . . . . .	92
4.8	Carta de Controlo de Amplitudes - Repetição Área 2.6-TDI . . . . .	92
4.9	Carta de Controlo de Amplitudes - Replicação Área 2.6-TDI . . . . .	93
4.10	Factores de Controlo sobre S/N - 2.6-TDI . . . . .	97
4.11	Factores de Controlo sobre $\beta$ - 2.6-TDI . . . . .	98
4.12	Carta de Controlo de Amplitudes - Repetição $t_r$ 2.6-TDI . . . . .	109
4.13	Carta de Controlo de Amplitudes - Replicação $t_r$ 2.6-TDI . . . . .	110
4.14	Cartas de Controlo de Amplitudes - $t_w$ 2.6-TDI . . . . .	111
4.15	Factores de Controlo sobre $\bar{y} - t_1$ e $t_2$ . . . . .	114
4.16	Factores de Controlo sobre S/N - $t_1$ e $t_2$ . . . . .	116
4.17	Gráfico de Probabilidades da Distribuição Normal - $t_1$ e $t_2$ . . . . .	124
4.18	Resíduos vs. Sequência das Experiências - $t_1$ e $t_2$ . . . . .	125
4.19	Valores Previstos vs. Resíduos - $t_1$ e $t_2$ . . . . .	125
4.20	Valor de Lambda - $t_1$ e $t_2$ . . . . .	126
4.21	Factores de Controlo sobre a Resolução - Dados Transformados $t_1$ e $t_2$ . . . . .	130
4.22	Identificação dos Isocianatos . . . . .	134
4.23	Cromatograma Método 1 . . . . .	134
4.24	Cromatograma Método 2 . . . . .	137
4.25	Cromatograma Método 3 . . . . .	138
4.26	Método 3 - PI e Ciclohexil . . . . .	139
E.1	Carta Controlo de Amplitudes: 4.4'-MDI . . . . .	175
E.2	Carta Controlo de Amplitudes: 2.4-TDI . . . . .	175
E.3	Carta Controlo de Amplitudes: HDI . . . . .	175
E.4	Carta Controlo de Amplitudes: Ciclohexil . . . . .	176
E.5	Carta Controlo de Amplitudes: NDI . . . . .	176



E.6	Carta Controlo de Amplitudes: Dímero . . . . .	176
E.7	Carta Controlo de Amplitudes: Fenil . . . . .	177
E.8	Carta Controlo de Amplitudes: PI . . . . .	177
E.9	Carta Controlo de Médias: 4.4'-MDI . . . . .	178
E.10	Carta Controlo de Médias: 2.4-TDI . . . . .	178
E.11	Carta Controlo de Médias: HDI . . . . .	178
E.12	Carta Controlo de Médias: Ciclohexil . . . . .	179
E.13	Carta Controlo de Médias: NDI . . . . .	179
E.14	Carta Controlo de Médias: Dímero . . . . .	179
E.15	Carta Controlo de Médias: Fenil . . . . .	180
E.16	Carta Controlo de Médias: PI . . . . .	180
G.1	Área do Pico vs. Sinal - 4.4'-MDI . . . . .	197
G.2	Área do Pico vs. Sinal - 2.4-TDI . . . . .	198
G.3	Área do Pico vs. Sinal - HDI . . . . .	198
G.4	Área do Pico vs. Sinal - Ciclohexil . . . . .	198
G.5	Área do Pico vs. Sinal - NDI . . . . .	199
G.6	Área do Pico vs. Sinal - Fenil . . . . .	199
G.7	Área do Pico vs. Sinal - PI . . . . .	199
G.8	Variabilidade - 2.4-TDI . . . . .	200
G.9	Variabilidade - HDI . . . . .	200
G.10	Variabilidade - Ciclohexil . . . . .	201
G.11	Variabilidade - NDI . . . . .	201
G.12	Variabilidade - Dímero . . . . .	201
G.13	Variabilidade - Fenil . . . . .	202
G.14	Variabilidade - PI . . . . .	202
G.15	Carta de Controlo de Amplitudes - Repetição Área 4.4'-MDI . . . . .	204
G.16	Carta de Controlo de Amplitudes - Repetição Área 2.4-TDI . . . . .	204
G.17	Carta de Controlo de Amplitudes - Repetição Área HDI . . . . .	204
G.18	Carta de Controlo de Amplitudes - Repetição Área Ciclohexil . . . . .	205
G.19	Carta de Controlo de Amplitudes - Repetição Área NDI . . . . .	205

G.20	Carta de Controlo de Amplitudes - Repetição Área Dímero . . . . .	205
G.21	Carta de Controlo de Amplitudes - Repetição Área Fenil . . . . .	206
G.22	Carta de Controlo de Amplitudes - Repetição Área PI . . . . .	206
G.23	Carta de Controlo de Amplitudes - Replicação Área 4.4'-MDI . . . . .	208
G.24	Carta de Controlo de Amplitudes - Replicação Área 2.4-TDI . . . . .	208
G.25	Carta de Controlo de Amplitudes - Replicação Área HDI . . . . .	208
G.26	Carta de Controlo de Amplitudes - Replicação Área Ciclohexil . . . . .	209
G.27	Carta de Controlo de Amplitudes - Replicação Área NDI . . . . .	209
G.28	Carta de Controlo de Amplitudes - Replicação Área Dímero . . . . .	209
G.29	Carta de Controlo de Amplitudes - Replicação Área Fenil . . . . .	210
G.30	Carta de Controlo de Amplitudes - Replicação Área PI . . . . .	210
G.31	Factores de Controlo sobre S/N - 4.4'-MDI . . . . .	215
G.32	Factores de Controlo sobre S/N - 2.4-TDI . . . . .	216
G.33	Factores de Controlo sobre S/N - HDI . . . . .	216
G.34	Factores de Controlo sobre S/N - Ciclohexil . . . . .	217
G.35	Factores de Controlo sobre S/N - NDI . . . . .	218
G.36	Factores de Controlo sobre S/N - Dímero . . . . .	219
G.37	Factores de Controlo sobre S/N - Fenil . . . . .	219
G.38	Factores de Controlo sobre S/N - PI . . . . .	220
G.39	Factores de Controlo sobre $\beta$ - 4.4'-MDI . . . . .	221
G.40	Factores de Controlo sobre $\beta$ - 2.4-TDI . . . . .	222
G.41	Factores de Controlo sobre $\beta$ - HDI . . . . .	223
G.42	Factores de Controlo sobre $\beta$ - Ciclohexil . . . . .	223
G.43	Factores de Controlo sobre $\beta$ - NDI . . . . .	224
G.44	Factores de Controlo sobre $\beta$ - Dímero . . . . .	225
G.45	Factores de Controlo sobre $\beta$ - Fenil . . . . .	226
G.46	Factores de Controlo sobre $\beta$ - PI . . . . .	226
I.1	Cartas de Controlo de Amplitudes - $t_r$ 4.4'-MDI . . . . .	251
I.2	Cartas de Controlo de Amplitudes - $t_r$ 2.4-TDI . . . . .	252
I.3	Cartas de Controlo de Amplitudes - $t_r$ HDI . . . . .	255

I.4	Cartas de Controlo de Amplitudes - $t_r$ Ciclohexil . . . . .	256
I.5	Cartas de Controlo de Amplitudes - $t_r$ NDI . . . . .	257
I.6	Cartas de Controlo de Amplitudes - $t_r$ Dímero . . . . .	258
I.7	Cartas de Controlo de Amplitudes - $t_r$ Fenil . . . . .	259
I.8	Cartas de Controlo de Amplitudes - $t_r$ PI . . . . .	260
I.9	Cartas de Controlo de Amplitudes - $t_w$ 4.4'-MDI . . . . .	261
I.10	Cartas de Controlo de Amplitudes - $t_w$ 2.4-TDI . . . . .	262
I.11	Cartas de Controlo de Amplitudes - $t_w$ HDI . . . . .	265
I.12	Cartas de Controlo de Amplitudes - $t_w$ Ciclohexil . . . . .	266
I.13	Cartas de Controlo de Amplitudes - $t_w$ NDI . . . . .	267
I.14	Cartas de Controlo de Amplitudes - $t_w$ Dímero . . . . .	268
I.15	Cartas de Controlo de Amplitudes - $t_w$ Fenil . . . . .	269
I.16	Cartas de Controlo de Amplitudes - $t_w$ PI . . . . .	270
I.17	Factores de Controlo sobre $\bar{y}$ - $t_2$ e $t_3$ . . . . .	274
I.18	Factores de Controlo sobre $\bar{y}$ - $t_3$ e $t_4$ . . . . .	275
I.19	Factores de Controlo sobre $\bar{y}$ - $t_4$ e $t_5$ . . . . .	276
I.20	Factores de Controlo sobre $\bar{y}$ - $t_5$ e $t_6$ . . . . .	276
I.21	Factores de Controlo sobre $\bar{y}$ - $t_6$ e $t_7$ . . . . .	277
I.22	Factores de Controlo sobre $\bar{y}$ - $t_7$ e $t_8$ . . . . .	277
I.23	Factores de Controlo sobre $\bar{y}$ - $t_8$ e $t_9$ . . . . .	278
I.24	Factores de Controlo sobre S/N - $t_2$ e $t_3$ . . . . .	279
I.25	Factores de Controlo sobre S/N - $t_3$ e $t_4$ . . . . .	280
I.26	Factores de Controlo sobre S/N - $t_4$ e $t_5$ . . . . .	281
I.27	Factores de Controlo sobre S/N - $t_5$ e $t_6$ . . . . .	281
I.28	Factores de Controlo sobre S/N - $t_6$ e $t_7$ . . . . .	282
I.29	Factores de Controlo sobre S/N - $t_7$ e $t_8$ . . . . .	283
I.30	Factores de Controlo sobre S/N - $t_8$ e $t_9$ . . . . .	283
I.31	Gráfico de Probabilidades da Distribuição Normal - $t_2$ e $t_3$ . . . . .	292
I.32	Resíduos vs. Sequência das Experiências - $t_2$ e $t_3$ . . . . .	292
I.33	Valores Previstos vs. Resíduos - $t_2$ e $t_3$ . . . . .	293
I.34	Valor de Lambda - $t_2$ e $t_3$ . . . . .	293

I.35	Gráfico de Probabilidades da Distribuição Normal - $t_3$ e $t_4$ . . . . .	296
I.36	Resíduos vs. Sequência das Experiências - $t_3$ e $t_4$ . . . . .	296
I.37	Valores Previstos vs. Resíduos - $t_3$ e $t_4$ . . . . .	297
I.38	Valor de Lambda - $t_3$ e $t_4$ . . . . .	297
I.39	Gráfico de Probabilidades da Distribuição Normal - $t_4$ e $t_5$ . . . . .	301
I.40	Resíduos vs. Sequência das Experiências - $t_4$ e $t_5$ . . . . .	301
I.41	Valores Previstos vs. Resíduos - $t_4$ e $t_5$ . . . . .	302
I.42	Valor de Lambda - $t_4$ e $t_5$ . . . . .	302
I.43	Gráfico de Probabilidades da Distribuição Normal - $t_5$ e $t_6$ . . . . .	305
I.44	Resíduos vs. Sequência das Experiências - $t_5$ e $t_6$ . . . . .	305
I.45	Valores Previstos vs. Resíduos - $t_5$ e $t_6$ . . . . .	306
I.46	Valor de Lambda - $t_5$ e $t_6$ . . . . .	306
I.47	Gráfico de Probabilidades da Distribuição Normal - $t_6$ e $t_7$ . . . . .	309
I.48	Resíduos vs. Sequência das Experiências - $t_6$ e $t_7$ . . . . .	310
I.49	Valores Previstos vs. Resíduos - $t_6$ e $t_7$ . . . . .	310
I.50	Valor de Lambda - $t_6$ e $t_7$ . . . . .	311
I.51	Gráfico de Probabilidades da Distribuição Normal - $t_7$ e $t_8$ . . . . .	314
I.52	Resíduos vs. Sequência das Experiências - $t_7$ e $t_8$ . . . . .	315
I.53	Valores Previstos vs. Resíduos - $t_7$ e $t_8$ . . . . .	315
I.54	Valor de Lambda - $t_7$ e $t_8$ . . . . .	316
I.55	Gráfico de Probabilidades da Distribuição Normal - $t_8$ e $t_9$ . . . . .	319
I.56	Resíduos vs. Sequência das Experiências - $t_8$ e $t_9$ . . . . .	320
I.57	Valores Previstos vs. Resíduos - $t_8$ e $t_9$ . . . . .	320
I.58	Valor de Lambda - $t_8$ e $t_9$ . . . . .	321
I.59	Factores de Controlo sobre a Resolução - Dados Transformados $t_2$ e $t_3$ . . . . .	322
I.60	Factores de Controlo sobre a Resolução - Dados Transformados $t_3$ e $t_4$ . . . . .	324
I.61	Factores de Controlo sobre a Resolução - Dados Transformados $t_4$ e $t_5$ . . . . .	326
I.62	Factores de Controlo sobre a Resolução - Dados Transformados $t_5$ e $t_6$ . . . . .	328
I.63	Factores de Controlo sobre a Resolução - Dados Transformados $t_6$ e $t_7$ . . . . .	330
I.64	Factores de Controlo sobre a Resolução - Dados Transformados $t_7$ e $t_8$ . . . . .	332

# Lista de Tabelas

2.1	Cálculos iniciais estudo R&R . . . . .	22
2.2	Número de classes ( <i>Adaptado de AIAG (2002)</i> ) . . . . .	28
2.3	ANOVA R&R . . . . .	29
2.4	ANOVA Condensada: modelo não aditivo . . . . .	32
2.5	ANOVA Condensada: modelo não aditivo . . . . .	32
2.6	ANOVA Desenho Hierárquico a três estratos . . . . .	35
2.7	Matriz Ortogonal $L_9$ com factores de ruído . . . . .	40
2.8	Matriz Ortogonal $L_9$ , Característica Dinâmica com factores de ruído . . . . .	50
3.1	Condições Equipamento Estudo R&R . . . . .	57
3.2	Experiências Estudo R&R . . . . .	58
3.3	Nível do Sinal de Entrada: Concentração . . . . .	60
3.4	Níveis do Factor: <i>Proporção do Solvente</i> . . . . .	61
3.5	Níveis Actualizados do Factor: <i>Proporção do Solvente</i> . . . . .	61
3.6	Níveis do Factor: <i>%TEA</i> . . . . .	61
3.7	Níveis Actualizados do Factor: <i>%TEA</i> . . . . .	62
3.8	Níveis do Factor: <i>Temperatura</i> . . . . .	62
3.9	Níveis do Factor: <i>Fluxo</i> . . . . .	62
3.10	Matriz Ortogonal $L_9$ . . . . .	63
3.11	Recolha de Dados: Área do Pico . . . . .	64
3.12	Ordem Aleatória das Experiências: Área do Pico . . . . .	65
3.13	Dados Estudo R&R 2.6-TDI . . . . .	69
3.14	Dados Área 2.6-TDI de <i>3ppm</i> e <i>6ppm</i> . . . . .	71
3.15	Dados Área 2.6-TDI de <i>9ppm</i> . . . . .	71
3.16	Tempo de Retenção e Largura do Pico - 2.6-TDI . . . . .	72

4.1	Cálculos Intermédios Estudo R&R (Valores $10^{-3}$ ) . . . . .	80
4.2	Resultados do Estudo R&R - Método da Média e Amplitude . . . . .	81
4.3	Número de Classes Obtido - Método da Média e Amplitude . . . . .	81
4.4	ANOVA Cadeias Hierárquicas - 2.6-TDI . . . . .	84
4.5	Cálculos Intermédios Estudo R&R - Análise de Variância (Valores $10^{-7}$ ) . . . . .	86
4.6	Resultados Estudo R&R - Método da Análise de Variância . . . . .	86
4.7	Número de Classes Obtido - Método Análise de Variância . . . . .	87
4.8	Correlação Parcial - Efeito Área . . . . .	88
4.9	Correlação Parcial - $t_r$ e $t_w$ . . . . .	89
4.10	Dados Isocianato 2.6-TDI - Média das Repetições . . . . .	94
4.11	Cálculo S/N Área - 2.6-TDI . . . . .	95
4.12	Respostas S/N médias - 2.6-TDI . . . . .	96
4.13	Respostas S/N médias - 2.6-TDI . . . . .	96
4.14	Melhores Níveis Factores - Análise das Respostas Médias S/N . . . . .	97
4.15	Respostas $\beta$ médias - 2.6-TDI . . . . .	98
4.16	Melhores Níveis Factores - Análise das Respostas Médias $\beta$ . . . . .	99
4.17	Melhores Níveis Factores - Análise das Respostas Médias . . . . .	99
4.18	S/N 2.6-TDI . . . . .	100
4.19	ANOVA para a Área 2.6-TDI, considerando matriz saturada . . . . .	101
4.20	ANOVA Área 2.6-TDI . . . . .	102
4.21	$\beta$ 2.6-TDI . . . . .	103
4.22	ANOVA para a Área 2.6-TDI, considerando matriz saturada - $\beta$ . . . . .	105
4.23	Factores de Controlo Significativos - S/N . . . . .	106
4.24	Factores de Controlo Significativos - $\beta$ . . . . .	107
4.25	Factores de Controlo Significativos . . . . .	107
4.26	Intervalos de Confiança - Área do Pico . . . . .	108
4.27	Ordem de Saída dos Isocianatos . . . . .	110
4.28	Resolução $t_1$ e $t_2$ . . . . .	112
4.29	Razão Sinal-Ruído e Média das Respostas - $t_1$ e $t_2$ . . . . .	113
4.30	Respostas médias $\bar{y}$ - $t_1$ e $t_2$ . . . . .	114
4.31	Melhores Níveis dos Factores - Análise das Respostas Médias da Resolução . . . . .	115

4.32	Respostas médias S/N - $t_1$ e $t_2$ . . . . .	115
4.33	Melhores Níveis dos Factores - Análise das Respostas Médias de S/N . . . . .	116
4.34	ANOVA Resolução $t_1$ e $t_2$ , considerando matriz saturada . . . . .	118
4.35	ANOVA Resolução $t_1$ e $t_2$ Condensada . . . . .	119
4.36	Factores Significativos e Melhores Níveis - Análise de Variância Resolução . .	119
4.37	Seleccção dos Métodos . . . . .	120
4.38	Intervalos de Confiança - Resolução . . . . .	122
4.39	ANOVA DOE Clássico - $t_1$ e $t_2$ . . . . .	123
4.40	ANOVA Condensada DOE Clássico - $t_1$ e $t_2$ . . . . .	123
4.41	Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico $t_1$ e $t_2$ . . . . .	124
4.42	ANOVA DOE Clássico - Dados Transformados $t_1$ e $t_2$ . . . . .	127
4.43	ANOVA Condensada DOE Clássico - Dados Transformados $t_1$ e $t_2$ . . . . .	128
4.44	Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico Dados Transformados $t_1$ e $t_2$ . .	128
4.45	Factores Significativos e Melhores Níveis - Resolução DOE Clássico . . . . .	129
4.46	Razão Sinal-Ruído - Dados Transformados $t_1$ e $t_2$ . . . . .	129
4.47	ANOVA considerando matriz saturada para a Resolução - Dados Transforma- dos $t_1$ e $t_2$ . . . . .	130
4.48	ANOVA Condensada Resolução - Dados Transformados $t_1$ e $t_2$ . . . . .	131
4.49	Factores Significativos e Melhores Níveis - Resolução Dados Transformados .	131
4.50	Seleccção Métodos - Dados Transformados . . . . .	132
4.51	Intervalos de Confianças - Resolução Dados Transformados . . . . .	133
4.52	Razão Sinal-Ruído Método 1 - Área . . . . .	135
4.53	Razão Sinal-Ruído Método 1 - Resolução . . . . .	136
4.54	Razão Sinal-Ruído Método 2 - Área . . . . .	137
4.55	Razão Sinal-Ruído Método 2 - Resolução . . . . .	137
4.56	Razão Sinal-Ruído Método 3 - Resolução . . . . .	139
A.1	Valores associados com a Distribuição da Amplitude Média ( <i>Adaptado de AIAG</i> (2002)) . . . . .	153
B.1	Coeficientes de Polinómios Ortogonais ( <i>Adaptado de Pereira e Requeijo</i> (2008))	155
C.1	Registo de Dados Estudo R&R . . . . .	157

D.1	Dados Estudo R&R 4.4'-MDI . . . . .	159
D.2	Dados Estudo R&R 2.4-TDI . . . . .	160
D.3	Dados Estudo R&R HDI . . . . .	161
D.4	Dados Estudo R&R Ciclohexil . . . . .	162
D.5	Dados Estudo R&R NDI . . . . .	163
D.6	Dados Estudo R&R Dímero . . . . .	164
D.7	Dados Estudo R&R Fenil . . . . .	165
D.8	Dados Estudo R&R PI . . . . .	166
E.1	Cálculos Iniciais: 2.6-TDI . . . . .	168
E.2	Cálculos Iniciais: 4.4'-MDI . . . . .	168
E.3	Cálculos Iniciais: 2.4-TDI . . . . .	169
E.4	Cálculos Iniciais: HDI . . . . .	169
E.5	Cálculos Iniciais: Ciclohexil . . . . .	170
E.6	Cálculos Iniciais: NDI . . . . .	170
E.7	Cálculos Iniciais: Dímero . . . . .	171
E.8	Cálculos Iniciais: Fenil . . . . .	171
E.9	Cálculos Iniciais: PI . . . . .	172
E.10	Cálculo dos limites de controlo . . . . .	174
E.11	ANOVA R&R - 2.6-TDI . . . . .	182
E.12	ANOVA R&R - 4.4'-MDI . . . . .	183
E.13	ANOVA R&R - 2.4-TDI . . . . .	183
E.14	ANOVA R&R - HDI . . . . .	183
E.15	ANOVA R&R - Ciclohexil . . . . .	183
E.16	ANOVA R&R - NDI . . . . .	184
E.17	ANOVA R&R - Dímero . . . . .	184
E.18	ANOVA R&R - Fenil . . . . .	184
E.19	ANOVA R&R - PI . . . . .	184
E.20	ANOVA Cadeias Hierárquicas - 4.4'-MDI . . . . .	185
E.21	ANOVA Cadeias Hierárquicas - 2.4-TDI . . . . .	185
E.22	ANOVA Cadeias Hierárquicas - HDI . . . . .	185



E.23	ANOVA Cadeias Hierárquicas - Ciclohexil . . . . .	186
E.24	ANOVA Cadeias Hierárquicas - NDI . . . . .	186
E.25	ANOVA Cadeias Hierárquicas - Dímero . . . . .	186
E.26	ANOVA Cadeias Hierárquicas - Fenil . . . . .	186
E.27	ANOVA Cadeias Hierárquicas - PI . . . . .	187
F.1	Dados Área 4,4'-MDI . . . . .	189
F.2	Dados Área 2,4-TDI . . . . .	190
F.3	Dados Área HDI . . . . .	191
F.4	Dados Área Ciclohexil . . . . .	192
F.5	Dados Área NDI . . . . .	193
F.6	Dados Área Dímero . . . . .	194
F.7	Dados Área Fenil . . . . .	195
F.8	Dados Área PI . . . . .	196
G.1	Limites de Controlo das Cartas de Amplitude - Repetição Área . . . . .	203
G.2	Limites de Controlo das Cartas de Amplitude - Replicação Área . . . . .	207
G.3	Cálculo S/N Área - 4,4'-MDI . . . . .	211
G.4	Cálculo S/N Área - 2,4-TDI . . . . .	211
G.5	Cálculo S/N Área - HDI . . . . .	212
G.6	Cálculo S/N Área - Ciclohexil . . . . .	212
G.7	Cálculo S/N Área - NDI . . . . .	213
G.8	Cálculo S/N Área - Dímero . . . . .	213
G.9	Cálculo S/N Área - Fenil . . . . .	214
G.10	Cálculo S/N Área - PI . . . . .	214
G.11	Respostas S/N médias - 4,4'-MDI . . . . .	215
G.12	Respostas S/N médias - 2,4-TDI . . . . .	216
G.13	Respostas S/N médias - HDI . . . . .	216
G.14	Respostas S/N médias - Ciclohexil . . . . .	217
G.15	Respostas S/N médias - NDI . . . . .	217
G.16	Respostas S/N médias - Dímero . . . . .	218
G.17	Respostas S/N médias - Fenil . . . . .	219

G.18 Respostas S/N médias - PI . . . . .	219
G.19 Respostas $\beta$ médias - 4.4'-MDI . . . . .	221
G.20 Respostas $\beta$ médias - 2.4-TDI . . . . .	222
G.21 Respostas $\beta$ médias - HDI . . . . .	222
G.22 Respostas $\beta$ médias - Ciclohexil . . . . .	222
G.23 Respostas $\beta$ médias - NDI . . . . .	224
G.24 Respostas $\beta$ médias - Dímero . . . . .	225
G.25 Respostas $\beta$ médias - Fenil . . . . .	225
G.26 Respostas $\beta$ médias - PI . . . . .	225
G.27 ANOVA Área 4.4'-MDI Saturada . . . . .	227
G.28 ANOVA Condensada Área 4.4'-MDI . . . . .	227
G.29 ANOVA Área 2.4-TDI Saturada . . . . .	228
G.30 ANOVA Condensada Área 2.4-TDI . . . . .	228
G.31 ANOVA Área HDI Saturada . . . . .	229
G.32 ANOVA Área Ciclohexil Saturada . . . . .	230
G.33 ANOVA Condensada Área Ciclohexil . . . . .	230
G.34 ANOVA Área NDI Saturada . . . . .	231
G.35 ANOVA Condensada Área NDI . . . . .	231
G.36 ANOVA Área Dímero Saturada . . . . .	232
G.37 ANOVA Área Fenil Saturada . . . . .	233
G.38 ANOVA Condensada Área Fenil . . . . .	233
G.39 ANOVA Área PI Saturada . . . . .	234
G.40 ANOVA Área 4.4'-MDI Saturada - $\beta$ . . . . .	235
G.41 ANOVA Área 2.4-TDI Saturada - $\beta$ . . . . .	236
G.42 ANOVA Condensada Área 2.4-TDI - $\beta$ . . . . .	236
G.43 ANOVA Área HDI Saturada - $\beta$ . . . . .	237
G.44 ANOVA Condensada Área HDI - $\beta$ . . . . .	237
G.45 ANOVA Área Ciclohexil Saturada - $\beta$ . . . . .	238
G.46 ANOVA Condensada Área Ciclohexil - $\beta$ . . . . .	238
G.47 ANOVA Área NDI Saturada - $\beta$ . . . . .	239
G.48 ANOVA Condensada Área NDI - $\beta$ . . . . .	239

G.49 ANOVA Área Dímero Saturada - $\beta$ . . . . .	240
G.50 ANOVA Condensada Área Dímero - $\beta$ . . . . .	240
G.51 ANOVA Área Fenil Saturada - $\beta$ . . . . .	241
G.52 ANOVA Condensada Área Fenil - $\beta$ . . . . .	241
G.53 ANOVA Área PI Saturada - $\beta$ . . . . .	242
G.54 ANOVA Condensada Área PI - $\beta$ . . . . .	242
H.1 Tempo de Retenção e Largura do Pico - 4.4'-MDI . . . . .	243
H.2 Tempo de Retenção e Largura do Pico - 2.4-TDI . . . . .	244
H.3 Tempo de Retenção e Largura do Pico - HDI . . . . .	245
H.4 Tempo de Retenção e Largura do Pico - Ciclohexil . . . . .	246
H.5 Tempo de Retenção e Largura do Pico - NDI . . . . .	247
H.6 Tempo de Retenção e Largura do Pico - Dímero . . . . .	248
H.7 Tempo de Retenção e Largura do Pico - Fenil . . . . .	249
H.8 Tempo de Retenção e Largura do Pico - PI . . . . .	250
I.1 Limites de Controlo das Cartas de Amplitude - Tempo de Retenção 2.6-TDI a NDI . . . . .	253
I.2 Limites de Controlo das Cartas de Amplitude - Tempo de Retenção Dímero a PI	254
I.3 Limites de Controlo das Cartas de Amplitude - Largura do Pico 2.6-TDI a NDI	263
I.4 Limites de Controlo das Cartas de Amplitude - Largura do Pico Dímero a PI . .	264
I.5 Resolução e Razão Sinal-Ruído - $t_2$ e $t_3$ . . . . .	271
I.6 Resolução e Razão Sinal-Ruído - $t_3$ e $t_4$ . . . . .	271
I.7 Resolução e Razão Sinal-Ruído - $t_4$ e $t_5$ . . . . .	272
I.8 Resolução e Razão Sinal-Ruído - $t_5$ e $t_6$ . . . . .	272
I.9 Resolução e Razão Sinal-Ruído - $t_6$ e $t_7$ . . . . .	272
I.10 Resolução e Razão Sinal-Ruído - $t_7$ e $t_8$ . . . . .	273
I.11 Resolução e Razão Sinal-Ruído - $t_8$ e $t_9$ . . . . .	273
I.12 Respostas médias $\bar{y}$ - $t_2$ e $t_3$ . . . . .	274
I.13 Respostas médias $\bar{y}$ - $t_3$ e $t_4$ . . . . .	275
I.14 Respostas médias $\bar{y}$ - $t_4$ e $t_5$ . . . . .	275
I.15 Respostas médias $\bar{y}$ - $t_5$ e $t_6$ . . . . .	275

I.16	Respostas médias $\bar{y}$ - $t_6$ e $t_7$ . . . . .	276
I.17	Respostas médias $\bar{y}$ - $t_7$ e $t_8$ . . . . .	277
I.18	Respostas médias $\bar{y}$ - $t_8$ e $t_9$ . . . . .	278
I.19	Respostas médias S/N - $t_2$ e $t_3$ . . . . .	279
I.20	Respostas médias S/N - $t_3$ e $t_4$ . . . . .	280
I.21	Respostas médias S/N - $t_4$ e $t_5$ . . . . .	280
I.22	Respostas médias S/N - $t_5$ e $t_6$ . . . . .	281
I.23	Respostas médias S/N - $t_6$ e $t_7$ . . . . .	282
I.24	Respostas médias S/N - $t_7$ e $t_8$ . . . . .	282
I.25	Respostas médias S/N - $t_8$ e $t_9$ . . . . .	283
I.26	ANOVA Resolução $t_2$ e $t_3$ Saturada . . . . .	284
I.27	ANOVA Resolução $t_2$ e $t_3$ Condensada . . . . .	284
I.28	ANOVA Resolução $t_3$ e $t_4$ Saturada . . . . .	285
I.29	ANOVA Resolução $t_3$ e $t_4$ Condensada . . . . .	285
I.30	ANOVA Resolução $t_4$ e $t_5$ Saturada . . . . .	286
I.31	ANOVA Resolução $t_4$ e $t_5$ Condensada . . . . .	286
I.32	ANOVA Resolução $t_5$ e $t_6$ Saturada . . . . .	287
I.33	ANOVA Resolução $t_5$ e $t_6$ Condensada . . . . .	287
I.34	ANOVA Resolução $t_6$ e $t_7$ Saturada . . . . .	288
I.35	ANOVA Resolução $t_6$ e $t_7$ Condensada . . . . .	288
I.36	ANOVA Resolução $t_7$ e $t_8$ Saturada . . . . .	289
I.37	ANOVA Resolução $t_7$ e $t_8$ Condensada . . . . .	289
I.38	ANOVA Resolução $t_8$ e $t_9$ Saturada . . . . .	290
I.39	ANOVA Resolução $t_8$ e $t_9$ Condensada . . . . .	290
I.40	ANOVA Condensada DOE Clássico - $t_2$ e $t_3$ . . . . .	291
I.41	Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico $t_2$ e $t_3$ . . . . .	291
I.42	ANOVA Condensada DOE Clássico - Dados Transformados $t_2$ e $t_3$ . . . . .	294
I.43	Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico Dados Transformados $t_2$ e $t_3$ . . . . .	294
I.44	ANOVA Condensada DOE Clássico - $t_3$ e $t_4$ . . . . .	295
I.45	Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico $t_3$ e $t_4$ . . . . .	295
I.46	ANOVA Condensada DOE Clássico - Dados Transformados $t_3$ e $t_4$ . . . . .	298

I.47	Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico Dados Transformados $t_3$ e $t_4$ . . .	298
I.48	ANOVA DOE Clássico - $t_4$ e $t_5$ . . . . .	299
I.49	ANOVA Condensada DOE Clássico - $t_4$ e $t_5$ . . . . .	300
I.50	Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico $t_4$ e $t_5$ . . . . .	300
I.51	ANOVA Condensada DOE Clássico - Dados Transformados $t_4$ e $t_5$ . . . . .	303
I.52	Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico Dados Transformados $t_4$ e $t_5$ . . .	303
I.53	ANOVA Condensada DOE Clássico - $t_5$ e $t_6$ . . . . .	304
I.54	Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico $t_5$ e $t_6$ . . . . .	304
I.55	ANOVA Condensada DOE Clássico - Dados Transformados $t_5$ e $t_6$ . . . . .	307
I.56	Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico Dados Transformados $t_5$ e $t_6$ . . .	307
I.57	ANOVA DOE Clássico - $t_6$ e $t_7$ . . . . .	308
I.58	ANOVA Condensada DOE Clássico - $t_6$ e $t_7$ . . . . .	309
I.59	Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico $t_6$ e $t_7$ . . . . .	309
I.60	ANOVA DOE Clássico - Dados Transformados $t_6$ e $t_7$ . . . . .	311
I.61	ANOVA Condensada DOE Clássico - Dados Transformados $t_6$ e $t_7$ . . . . .	312
I.62	Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico Dados Transformados $t_6$ e $t_7$ . . .	312
I.63	ANOVA DOE Clássico - $t_7$ e $t_8$ . . . . .	313
I.64	ANOVA Condensada DOE Clássico - $t_7$ e $t_8$ . . . . .	313
I.65	Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico $t_7$ e $t_8$ . . . . .	314
I.66	ANOVA DOE Clássico - Dados Transformados $t_7$ e $t_8$ . . . . .	316
I.67	ANOVA Condensada DOE Clássico - Dados Transformados $t_7$ e $t_8$ . . . . .	317
I.68	Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico Dados Transformados $t_7$ e $t_8$ . . .	317
I.69	ANOVA DOE Clássico - $t_8$ e $t_9$ . . . . .	318
I.70	ANOVA Condensada DOE Clássico - $t_8$ e $t_9$ . . . . .	319
I.71	Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico $t_8$ e $t_9$ . . . . .	319
I.72	Razão Sinal-Ruído - Dados Transformados $t_2$ e $t_3$ . . . . .	322
I.73	ANOVA Saturada Resolução - Dados Transformados $t_2$ e $t_3$ . . . . .	323
I.74	ANOVA Condensada Resolução - Dados Transformados $t_2$ e $t_3$ . . . . .	323
I.75	Razão Sinal-Ruído - Dados Transformados $t_3$ e $t_4$ . . . . .	324
I.76	ANOVA Saturada Resolução - Dados Transformados $t_3$ e $t_4$ . . . . .	325
I.77	ANOVA Condensada Resolução - Dados Transformados $t_3$ e $t_4$ . . . . .	325

I.78	Razão Sinal-Ruído - Dados Transformados $t_4$ e $t_5$ . . . . .	326
I.79	ANOVA Saturada Resolução - Dados Transformados $t_4$ e $t_5$ . . . . .	327
I.80	ANOVA Condensada Resolução - Dados Transformados $t_4$ e $t_5$ . . . . .	327
I.81	Razão Sinal-Ruído - Dados Transformados $t_5$ e $t_6$ . . . . .	328
I.82	ANOVA Saturada Resolução - Dados Transformados $t_5$ e $t_6$ . . . . .	329
I.83	ANOVA Condensada Resolução - Dados Transformados $t_5$ e $t_6$ . . . . .	329
I.84	Razão Sinal-Ruído - Dados Transformados $t_6$ e $t_7$ . . . . .	330
I.85	ANOVA Saturada Resolução - Dados Transformados $t_6$ e $t_7$ . . . . .	331
I.86	ANOVA Condensada Resolução - Dados Transformados $t_6$ e $t_7$ . . . . .	331
I.87	Razão Sinal-Ruído - Dados Transformados $t_7$ e $t_8$ . . . . .	332
I.88	ANOVA Saturada Resolução - Dados Transformados $t_7$ e $t_8$ . . . . .	333
I.89	ANOVA Condensada Resolução - Dados Transformados $t_7$ e $t_8$ . . . . .	333
J.1	Resultados Experiências Confirmação Área - Método 1 4.4'-MDI . . . . .	335
J.2	Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 1 4.4'-MDI . . . . .	335
J.3	Resultados Experiências Confirmação Área - Método 1 HDI . . . . .	336
J.4	Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 1 HDI . . . . .	336
J.5	Resultados Experiências Confirmação Área - Método 1 Ciclohexil . . . . .	336
J.6	Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 1 Ciclohexil . . . . .	337
J.7	Resultados Experiências Confirmação Área - Método 1 NDI . . . . .	337
J.8	Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 1 NDI . . . . .	337
J.9	Resultados Experiências Confirmação Área - Método 1 Fenil . . . . .	338
J.10	Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 1 Fenil . . . . .	338
J.11	Resultados Experiências Confirmação Área - Método 1 PI . . . . .	338
J.12	Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 1 PI . . . . .	339
J.13	Resultados Experiências Confirmação Área - Método 2 2.6-TDI . . . . .	340
J.14	Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 2 2.6-TDI . . . . .	340
J.15	Resultados Experiências Confirmação Área - Método 2 2.4-TDI . . . . .	341
J.16	Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 2 2.4-TDI . . . . .	341
J.17	Resultados Experiências Confirmação Área - Método 2 Dímero . . . . .	341
J.18	Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 2 Dímero . . . . .	342

J.19	Resultados Experiências Confirmação Área - Método 3 4.4'-MDI . . . . .	343
J.20	Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 3 4.4'-MDI . . . . .	343
J.21	Resultados Experiências Confirmação Área - Método 3 HDI . . . . .	344
J.22	Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 3 HDI . . . . .	344
J.23	Resultados Experiências Confirmação Área - Método 3 Ciclohexil . . . . .	344
J.24	Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 3 Ciclohexil . . . . .	345
J.25	Resultados Experiências Confirmação Área - Método 3 NDI . . . . .	345
J.26	Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 3 NDI . . . . .	345
J.27	Resultados Experiências Confirmação Área - Método 3 Fenil . . . . .	346
J.28	Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 3 Fenil . . . . .	346
J.29	Resultados Experiências Confirmação Área - Método 3 PI . . . . .	346
J.30	Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 3 PI . . . . .	347





# 1

## Introdução

### 1.1 Contextualização

A qualidade como a conhecemos hoje é vista de duas formas distintas no Ocidente e no Japão. Se no Japão, a qualidade é da responsabilidade da gestão e dos engenheiros, envolvendo toda a estrutura da empresa, no Ocidente, na maioria das vezes, a qualidade é da responsabilidade de uma equipa de engenheiros que não está envolvida no desenvolvimento de produtos. Neste contexto, Taguchi desenvolveu no Japão, um método de melhoria da qualidade, conhecido por *Robust Design*, método esse que procura encontrar a melhor solução, ao mais baixo custo, para as especificações do *design* de um produto (Fowlkes e Creveling, 1995).

Taguchi procurou utilizar o desenho de experiências de uma forma alternativa, ao reduzir o número de experiências necessárias e ao aumentar a velocidade do processo de experimentação. A sua investigação passou também pelo estudo da influência de factores externos sobre a variabilidade dos processos, procurando reduzir o efeito desses factores em vez de os eliminar (Peace, 1993).

O desenho de experiências é utilizado hoje em dia, nas mais diversas áreas do conhecimento. Mais especificamente, na área da química, existem métodos adaptados a essa área como sejam os métodos desenvolvidos por William Youden. Youden procurou utilizar repetições nas experiências, fazendo variar a ordem pela qual as experiências eram realizadas e, simultaneamente, considerar a variação de diversos factores em simultâneo em vez de variar um factor de cada vez (Heyde e Seneta, 2001).

No desenvolvimento de um desenho de experiências pretende-se encontrar a melhor com-

binação de factores que afectam de forma significativa uma determinada característica da qualidade e a melhor combinação de níveis desses factores. No entanto, surge por vezes a necessidade de se encontrar a melhor combinação de factores não para um valor da característica da qualidade (característica estática), mas sim para um intervalo de valores (característica dinâmica).

A determinação da concentração de compostos, pode ser obtida utilizando técnicas de cromatografia e analisando os respectivos cromatogramas. A cromatografia permite separar e identificar compostos numa amostra, e relacionando as variáveis no cromatograma, calcular a concentração das substâncias. Em cromatografia, as substâncias só estão correctamente identificadas quando, num cromatograma, os respectivos picos não se sobrepõem, o que representa muitas vezes, um problema para o analista (Ahuja e Jespersen, 2006).

Numa tentativa de encontrar a solução para o problema, frequentemente, os analistas optam por variar os factores envolvidos no processo da cromatografia, um a um (como por exemplo a temperatura), ao invés de variar diversos factores em simultâneo. Ou seja, fazem variar os valores de um factor, mantendo os restantes constantes, e medem o resultado da característica em estudo. O planeamento de experiências permite obter resultados de uma forma mais eficaz, considerando a variação dos factores em conjunto (Pereira e Requeijo, 2008).

Quando se utiliza o planeamento de experiências na área da química, é comum a utilização dos métodos de Youden, sendo referidos inclusivamente em publicações oficiais que regulam os métodos analíticos e a interpretação de resultados.<sup>1</sup>

Os métodos de Youden ainda que utilizem o desenho de experiências fraccionado, diminuindo o número de experiências necessárias, não possibilitam a inclusão e análise de factores não controláveis (ruído), nem a análise de uma gama de sinais de entrada, utilizando sim um valor constante para todo o planeamento.

A aplicação de métodos dinâmicos de Taguchi possibilita a análise dos factores de ruído e a utilização de um intervalo de valores para os quais a melhor combinação de factores é válida. Estes métodos são raramente utilizados pelos analistas, existindo uma lacuna na investigação nessa área.

---

<sup>1</sup>Jornal Oficial das Comunidades Europeias - Decisão da comissão de 12 de Agosto de 2002 que dá execução ao disposto na Directiva 96/23/CE do Conselho relativamente ao desempenho de métodos analíticos e à interpretação de resultados C(2002) 3044

## 1.2 Motivação

Pretende-se com este estudo identificar e separar correctamente 9 isocianatos utilizando um método cromatográfico em UPLC<sup>TM</sup>. As circunstâncias iniciais não permitiam separar correctamente os picos, e consequentemente, identificar e quantificar os compostos quando em conjunto.

A adaptação do método utilizado em HPLC para UPLC<sup>TM</sup>, foi inicialmente realizada por tentativa e erro, uma vez que as condições de separação não se mantinham. Os cromatogramas obtidos até então, revelavam picos sobrepostos, com os vários isocianatos a serem separados com tempos próximos entre si. A quantidade de combinações de factores existentes, dificultaram a identificação de um método eficaz, por tentativa e erro. A utilização dos métodos de Taguchi irá permitir identificar o método cromatográfico que conduza, tanto quanto possível, a uma separação completa dos nove picos.

Por um lado, a utilização do método de Taguchi para características estáticas, irá possibilitar a identificação do método que permite separar correctamente os isocianatos, melhorando a resolução, e consequentemente melhorando a *qualificação* dos compostos.

Por outro lado, a aplicação do método de Taguchi para características dinâmicas, permitirá reduzir a variabilidade da área dos compostos, para o método de separação seleccionado, e assim, melhorar a *quantificação* dos isocianatos. A quantificação dos isocianatos terá um papel importante no desenvolvimento das rectas de calibração, onde se faz corresponder uma área lida a uma concentração inicial.

Inicialmente os 9 isocianatos serão analisados em separado e será identificado, para cada um, o melhor método cromatográfico. Posteriormente, será seleccionado o método que optimiza o resultado para o conjunto.

Pretende-se também avaliar o desempenho do equipamento, com estudos de repetibilidade e reprodutibilidade. Os dados são recolhidos em formato digital, utilizando para isso um integrador que, numa primeira análise, aparenta depender significativamente do operador, na selecção do início e fim do pico no cromatograma. Os resultados obtidos serão válidos, não só, para a análise cromatográfica em estudo, mas sim para qualquer análise cromatográfica realizada no equipamento.

## 1.3 Objectivos

O objectivo desta dissertação consiste em identificar a combinação de factores que permita obter um cromatograma interpretável, tendo em consideração a influência do equipamento, do operador e da forma como os dados são recolhidos, utilizando métodos de Taguchi e ferramentas da área da Metrologia. Os objectivos descritos em seguida irão permitir atingir o resultado pretendido:

1. Avaliar o desempenho do equipamento sob a influência de vários factores;
2. Investigar a importância dos operadores;
3. Aplicar os métodos de Taguchi com características dinâmicas para identificar o melhor método que permita reduzir a variabilidade da área dos compostos;
4. Aplicar os métodos de Taguchi com características estáticas para identificar o método que conduz a uma nítida separação dos compostos;
5. Tecer recomendações e aplicações relativas ao método que possam ser estendidas a aplicações futuras.

O valor desta dissertação prende-se com a futura utilização do método cromatográfico seleccionado, em laboratório, mas também na indústria. Os isocianatos estão presentes na cola das rolhas de cortiça, e uma vez que representam um risco para a saúde, quando em quantidade excessiva, são analisados para avaliar a qualidade da rolha. Com a construção da recta de calibração a partir dos resultados obtidos em laboratório, com padrões, será possível saber a concentração dos isocianatos na amostra.

Adicionalmente, com o conhecimento adquirido no estudo do equipamento, será possível prever o seu desempenho em utilizações futuras.

## 1.4 Estrutura da Dissertação

### Capítulo 1 Introdução

Neste capítulo contextualiza-se o leitor relativamente aos Métodos de Taguchi e à Cromatografia. Explica-se o que se faz actualmente na área da química a nível do planeamento de

experiências e introduz-se o que se pretende alterar. Identificam-se os objectivos principais e avalia-se o valor da investigação.

## Capítulo 2 Revisão Literária

No segundo capítulo, apresenta-se o resultado da pesquisa bibliográfica, dos temas abordados ao longo da tese, com especial incidência nos métodos de Taguchi. Numa primeira fase, desenvolve-se alguma teoria de cromatografia. Posteriormente, faz-se a revisão literária dos estudos de repetibilidade e reprodutibilidade, bem como dos métodos de Taguchi para características estáticas e dinâmicas.

## Capítulo 3 Metodologia de Investigação

Neste capítulo explicam-se os métodos utilizados na obtenção dos resultados, nomeadamente o processo cromatográfico, a recolha de dados do estudo de repetibilidade e reprodutibilidade, e a recolha de dados para os métodos de Taguchi. Apresentam-se os dados recolhidos e procura-se identificar os potenciais problemas que possam surgir.

## Capítulo 4 Resultados Obtidos

Analisam-se os resultados obtidos para o estudo R&R, considerando três métodos de análise diferentes. Seguidamente, procede-se à análise das respostas obtidas para a área do pico e para a resolução, ambos pela aplicação dos métodos de Taguchi. O primeiro estudo preconizou a utilização de características dinâmicas e o segundo preconizou a utilização de características estáticas. Para o caso da resolução, exploram-se várias hipóteses na análise dos resultados, com a aplicação de um desenho de experiências clássico e a verificação dos pressupostos da análise de variância. Por último, e em função dos resultados obtidos com a experimentação, foram planeadas e realizadas várias experiências de confirmação com o intuito de validar todo o estudo e respectivas conclusões obtidas pela aplicação dos métodos de Taguchi.

## Capítulo 5 Conclusões e Recomendações

Apresenta-se um resumo das principais conclusões do trabalho e fazem-se sugestões quanto à aplicação do método no futuro.



## 2

# Revisão Literária

## 2.1 Introdução

A experimentação é utilizada nas mais diversas áreas do conhecimento. Com a realização de experiências o investigador consegue descobrir o que acontece ao *output*, quando se alteram as condições das variáveis de *input*. Os resultados obtidos são analisados quer utilizando a análise estatística, quer utilizando apenas o senso comum, de forma a estabelecer uma relação entre o *input* e o *output*. A compreensão do efeito das variáveis de *input* sobre o sistema, permite seleccionar as condições óptimas para as variáveis de *input*.

Neste capítulo apresenta-se o conteúdo teórico que deu suporte ao trabalho, começando pela cromatografia, passando para o estudo R&R e por fim os métodos de Taguchi.

## 2.2 A Cromatografia

Segundo Meyer (1996), *cromatografia* é um processo de separação no qual a amostra de uma mistura é distribuída entre duas fases numa coluna ou plano cromatográfico, onde uma fase é estacionária e a outra se move numa direcção definida. A fase móvel pode ser um gás ou um líquido. Se se utilizar um gás então o processo é conhecido por cromatografia gasosa, e se se utilizar um líquido o processo é conhecido por cromatografia líquida. Neste capítulo explorar-se-à a cromatografia líquida.

### 2.2.1 Cromatografia Líquida

A evolução da cromatografia teve um processo acelerado com a introdução de uma técnica mais versátil, quando comparada com as técnicas utilizadas até ao seu aparecimento, conhecida por HPLC, *High-Pressure Liquid Chromatography* ou *High-Performance Liquid Chromatography* (Cromatografia Líquida de Alta Pressão ou de Alta Eficiência).

A principal diferença entre HPLC e os processos cromatográficos antigos está na pressão aplicada à fase móvel, para que esta se desloque na coluna. A técnica HPLC permitiu realizar separações de forma mais rápida e precisa. Com esta técnica foi possível utilizar colunas reutilizáveis, cujo custo passou a ser distribuído por um grande número de amostras, o que possibilitou o investimento em colunas com melhores empacotamentos (com partículas mais pequenas), obtendo assim um melhor desempenho. A detecção e quantificação em HPLC são obtidas a partir de vários tipos de detectores. A partir dos sinais detectados produzem-se cromatogramas sem a intervenção do operador, produzindo assim um registo preciso da separação (Ahuja e Jespersen, 2006).

A evolução dos materiais de empacotamento utilizados no processo de separação, não parou com o surgimento do HPLC. A fórmula empírica de Van Deemter descreve a relação entre a velocidade linear (o fluxo) e o número de pratos teóricos (eficiência da coluna). Segundo essa equação, à medida que o tamanho das partículas diminui para valores inferiores a  $2,5\mu\text{m}$ , verifica-se um aumento significativo na eficiência, que não diminui com o aumento do fluxo. Ao utilizar partículas mais pequenas foi possível realizar separações ainda mais rápidas, tendo assim surgido a UPLC<sup>TM</sup>, *Ultra Performance Liquid Chromatography* (Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência) (Swartz, 2005). Segundo Kadav e Vora (2008), os sistemas UPLC<sup>TM</sup> permitem reduzir o tempo de análise em nove vezes, quando comparado com o tempo de análise de sistemas HPLC para colunas com partículas de  $5\mu\text{m}$ , sem comprometer a qualidade da separação.

A utilização de partículas mais pequenas no material de empacotamento, aumentou a resistência ao fluxo, bem como a pressão na coluna. Os materiais à base de Sílica, geralmente utilizados nas colunas de HPLC, não possuem a resistência mecânica necessária para as condições de separação em UPLC<sup>TM</sup>. Um dos tipos de partícula desenvolvida, capaz de suportar as condições de UPLC<sup>TM</sup> foi um híbrido ethylxiloxane/sílica (BEH). O tempo de vida destas colunas excede o tempo de vida das colunas HPLC. São estáveis para uma grande amplitude de



pH e têm grande flexibilidade devido aos diferentes tipos de ligandos desenvolvidos. Os sistemas UPLC<sup>TM</sup> permitem desenvolver métodos cromatográficos mais rapidamente, com melhor resolução e sensibilidade (Grumbach et al., 2005).

### 2.2.2 O Processo de Separação

Em cromatografia líquida, a fase móvel está constantemente a passar na coluna a uma velocidade de fluxo finita. O processo de separação pode ser dividido em três etapas:

- Etapa 1: À medida que a amostra começa a fluir na coluna, os compostos X, Y e Z (componentes da amostra), são separados parcialmente;
- Etapa 2: A separação aumenta quando a amostra se espalha pela coluna;
- Etapa 3: Os três compostos são separados entre si;

Na etapa 3, verifica-se que os vários compostos na amostra se deslocam a velocidades diferentes e que as moléculas dos compostos se dispersam ao longo da coluna. A figura 2.1 representa o processo da separação.

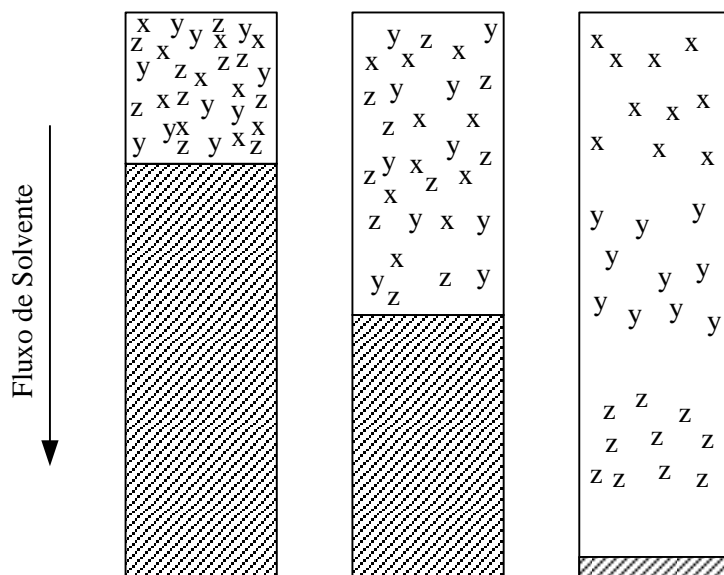


Figura 2.1: Representação Esquemática da Separação (*Adaptado de Ahuja e Jespersen (2006)*)

Na figura 2.1 é possível verificar que o composto X se move rapidamente na coluna, e sai da coluna em primeiro lugar, e o composto Z move-se mais lentamente e sai da coluna em último lugar. Os compostos separam-se gradualmente ao longo da sua passagem pela coluna.

A velocidade com que cada composto se desloca na coluna depende do número de moléculas desse composto que se encontram na fase móvel, em determinado momento. As moléculas das amostras não se deslocam na coluna enquanto estas estiverem na fase estacionária. Assim, voltando ao esquema da figura 2.1, compostos semelhantes ao composto X, cujas moléculas se encontram na fase móvel na maior parte do tempo, movem-se mais rapidamente pela coluna do que as moléculas do composto Z, que passam a maior parte do tempo na fase estacionária, e por isso se deslocam mais lentamente (Ahuja e Jespersen, 2006).

### 2.2.3 Parâmetros de Retenção

O factor de capacidade,  $k'$ , é característico de cada componente, e é utilizado para descrever a migração de um analito na coluna. Obtém-se pela equação:

$$k' = \frac{n_s}{n_m} \quad (2.1)$$

onde  $n_s$  representa o número total de moles do composto na fase estacionária e  $n_m$  representa o número total de moles do composto na fase móvel.

O tempo de retenção é outro parâmetro de retenção em UPLC<sup>TM</sup> e HPLC. Segundo Ahuja e Jespersen (2006), o tempo de retenção,  $t_r$ , é o tempo necessário para que uma banda X de moléculas se desloque ao longo do comprimento da coluna, dado geralmente em segundos ou minutos. Considerando  $L$  o comprimento da coluna e  $u_x$  a velocidade de deslocação da banda X, o tempo de retenção é dado por:

$$t_r = \frac{L}{u_x} \quad (2.2)$$

A partir da equação (2.2) é possível determinar o tempo morto,  $t_0$ , que representa o tempo que uma molécula que não é retida pela coluna, demora a percorrer a coluna, e é obtido pela equação:

$$t_0 = \frac{L}{u} \quad (2.3)$$

onde  $u$  é a velocidade média do solvente.

É também possível relacionar o tempo de retenção com o factor de capacidade, pela equação:

$$t_r = t_0(1 + k') \quad (2.4)$$

Para uma determinada coluna, fase móvel, temperatura e amostra de um composto, sabe-se que  $k'$  é constante. Assim, o tempo de retenção é definido para um composto, pelo sistema

cromatográfico, e pode ser utilizado para identificar o composto, comparando o seu valor com o tempo de retenção de um composto conhecido.

A largura do pico,  $t_w$ , ou o comprimento da base do pico, relaciona-se com o tempo de retenção do pico e com a eficiência da coluna cromatográfica. A eficiência de uma coluna está directamente relacionada com o número total de pratos teóricos ( $N$ ). Essa relação é estabelecida pela equação 2.5:

$$N = 16(t_r)^2 \quad (2.5)$$

A quantidade  $N$  é aproximadamente constante para diferentes picos num cromatograma, em determinadas condições de operação (a mesma coluna, fase móvel com velocidade fixa e temperatura constante). Assim,  $N$  é uma boa medida da eficiência de uma coluna ou seja, permite quantificar a capacidade de uma determinada coluna obter picos com larguras de pico reduzidas, e obter boas separações.

Como  $N$  permanece constante para diferentes picos num cromatograma, a equação 2.5, permite prever que a largura do pico *aumenta* proporcionalmente com o tempo de retenção. O número de pratos teóricos é proporcional ao comprimento da coluna, ou seja, mantendo os restantes factores da separação constantes, um aumento no comprimento da coluna, resulta num aumento do número de pratos teóricos, e consequentemente uma melhor separação.

Um dos objectivos em HPLC e UPLC<sup>TM</sup>, é obter uma separação adequada da amostra. A medida quantitativa da separação relativa é a Resolução. A resolução  $R_s$  de dois picos adjacentes 1 e 2, é definida como a distância entre o centro dos dois picos a dividir pela largura dos picos média:

$$R_s = \frac{t_{r2} - t_{r1}}{\frac{1}{2}(t_{w1} + t_{w2})} \quad (2.6)$$

Os tempos de retenção  $t_{r1}$  e  $t_{r2}$ , referem-se aos tempos de retenção dos picos 1 e 2, e  $t_{w1}$  e  $t_{w2}$  representam as respectivas larguras do pico. A figura 2.2, representa as variáveis utilizadas no cálculo da resolução.

Quando a resolução  $R_s = 1$ , os dois picos estão razoavelmente bem separados, onde apenas 2% dos picos se sobrepõem. Para maiores valores de resolução melhor é a separação. A sobreposição de picos é particularmente grave quando um dos picos é muito mais pequeno que o outro. O controlo da separação ou da resolução envolve geralmente a análise dos valores da resolução, quando se variam parâmetros experimentais, tais como  $k'$  e  $N$ .

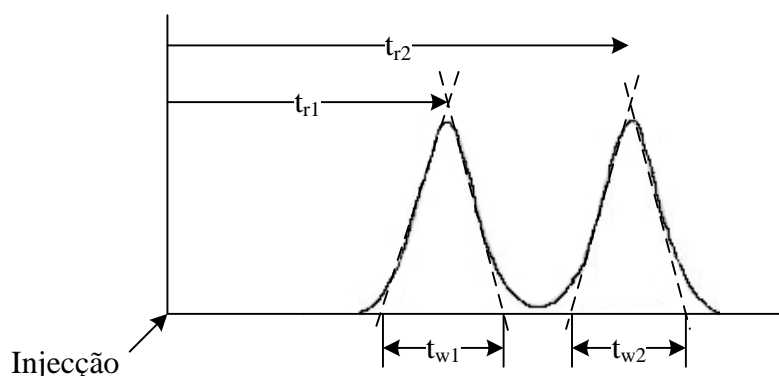


Figura 2.2: Resolução num cromatograma (*Adaptado de Ahuja e Jespersen (2006)*)

Considerando novamente dois picos adjacentes, sabe-se que a resolução pode ser calculada a partir da seguinte equação:

$$Rs = \frac{1}{4} \left( \alpha - \frac{1}{\alpha} \right) N^{\frac{1}{2}} \left( \frac{k'_2}{1 + k'_2} \right) \quad (2.7)$$

onde  $\alpha$  representa um factor de separação, que relaciona o factor de capacidade dos picos adjacentes,  $k_2/k_1$ .

## 2.2.4 O Equipamento de Cromatografia

Um sistema de separação simples é geralmente composto por uma bomba, um injector, um detector e um aparelho de registo. Os sistemas de distribuição de solvente são constituídos por uma ou mais bombas, com uma amplitude de fluxos maior para UPLC do que para HPLC. O detector é geralmente um espectrómetro modificado, equipado com uma pequena célula de fluxo, que monitoriza a concentração dos componentes em separação. Em seguida, apresentam-se alguns detectores mais utilizados.

- Detector Ultravioleta (UV)

Este tipo de detector é um dos mais utilizados, uma vez que pode ter muita sensibilidade, tem uma grande amplitude linear, não é afectado por alterações na temperatura e também é apropriado para eluição com gradiente. Este detector regista compostos que absorvem luz ultravioleta ou visível.

- Detector de Índice Refractivo (RI)

O detector RI é geralmente utilizado como suplemento à utilização do detector UV. Este detector regista todas as zonas de eluição que tenham um índice refractivo diferente do índice refractivo da fase móvel. O sinal é tanto mais forte quanto maior for a diferença entre os índices dos compostos e do solvente. Apesar de conseguir detectar mais compostos, tem uma sensibilidade muito inferior ao detector UV.

- **Detector de Fluorescência**

Compostos fluorescentes, ou que sejam fluorescentes com derivatizantes, são registados por este detector, com muita sensibilidade. A sensibilidade deste detector é muito superior ao detector UV. A luz com um determinado comprimento de onda passa pela célula e o maior comprimento de onda emitido é detectado.

- **Detector Electroquímico (ECD)**

Um detector electroquímico mede a corrente gerada por analitos electroactivos na mistura, entre eléctrodos na célula de fluxo. O limite de detecção pode ser muito baixo (Meyer, 1996).

Existem outros detectores tais como: detectores de condutividade, de infravermelhos, de radioactividade, entre outros.

A detecção pode revelar-se um problema quando, por exemplo, detectores com muita sensibilidade como os de fluorescência não podem ser utilizados. Reacções de derivatização possibilitam o aumento do limite de detecção em cromatografia líquida. A derivatização consiste em alterar a amostra, a partir de uma reacção química, e que pode ocorrer antes da injeção cromatográfica, ou entre a coluna e o detector (Meyer, 1996).

### **2.2.5 Métodos de Separação**

Existem vários métodos de separação cromatográfica, nomeadamente: cromatografia de adsorção, cromatografia em fase-reversa, cromatografia de partição líquido-líquido, cromatografia quimicamente ligada, cromatografia por troca de iões, entre outros.

Na cromatografia de adsorção um material relativamente polar, com uma grande área de superfície, é utilizado como fase estacionária. A fase móvel é relativamente apolar. As interações polares entre a fase móvel e a fase estacionária resultam na separação dos compostos.

Compostos polares são retidos até mais tarde do que os compostos apolares.

Na cromatografia em fase-reversa, as características são o oposto do que foi descrito anteriormente. Neste caso a fase estacionária é extremamente apolar e a fase móvel é relativamente polar, e um solvente polar, como por exemplo a água, separa mais lentamente do que um solvente menos polar, como por exemplo o acetonitrilo.

A cromatografia de partição líquido-líquido é caracterizada pela utilização de um líquido insolúvel na fase móvel. Quanto mais solúvel um composto for na fase estacionária, mais tempo demora a ser eluído.

No caso da cromatografia quimicamente líquida, a fase estacionária é ligada ao suporte de forma covalente por uma reacção química. E a cromatografia por troca de iões, utiliza grupos iónicos na fase estacionária, que interagem com os grupos iónicos das moléculas da amostra.

A cromatografia em fase-reversa é o método de separação mais utilizado (Meyer, 1996).

## **2.2.6 Estratégia de Separação**

Segundo Ahuja e Jespersen (2006), a estratégia para desenhar uma separação com sucesso envolve os seguintes passos:

- Seleccionar o método que mais se adequa à amostra, com base na solubilidade da amostra e outras propriedades físicas relevantes. Por exemplo, começar por escolher um dos métodos descritos anteriormente;
- Seleccionar a coluna mais adequada, de acordo com o método de separação escolhido. Por exemplo, na cromatografia HPLC em fase reversa, utilizam-se geralmente colunas C8 ou C18.
- Escolher uma fase móvel simples numa fase inicial. Por exemplo, para a cromatografia HPLC em fase reversa, acetonitrilo:água (50:50);
- Alterar a fase móvel em termos de proporção do solvente, ou variar os solventes utilizados, ou até mesmo incluir aditivos adequados;
- Utilizar técnicas especializadas como eluição com gradiente ou derivatização, para melhorar a detecção ou melhorar as separações.

## Melhorar a Resolução

O primeiro objectivo num processo de separação é obter uma resolução óptima dos componentes. A resolução pode ser melhorada variando o factor de separação  $\alpha$ , o número de pratos teóricos  $N$  ou o factor de capacidade  $k'$ , da equação (2.7).

Sabe-se que um aumento do factor de separação,  $\alpha$ , resulta no deslocamento do centro do pico de um composto, relativamente a outro, e a um aumento rápido da resolução. Contudo, um aumento no número de pratos teóricos resulta em picos mais estreitos e mais altos. Verifica-se no entanto que a alteração que provoca um efeito mais acentuada na separação é a alteração do factor de capacidade.

Quando o factor de capacidade se encontra entre  $0,5 < k' < 2$ , um aumento do seu valor pode provocar um aumento muito significativo na resolução. Todavia, o aumento do factor de capacidade diminui a altura dos picos e o tempo de separação aumenta. O valor óptimo de  $k'$  deve estar entre 1 e 10, e este pode ser controlado pela “força” do solvente. Quando se pretende aumentar o factor de capacidade deve utilizar-se um solvente mais “fraco”. Por exemplo, numa separação em fase reversa, o solvente é mais forte para metanol do que para água.

Porém, se o factor de capacidade já se encontra no intervalo óptimo de valores, e a resolução ainda não é óptima, a melhor solução é aumentar o número de pratos teóricos. O aumento de  $N$  é alcançado aumentando o comprimento da coluna ( $L$ ), ou diminuindo o fluxo da fase móvel (Ahuja e Jespersen, 2006).

### 2.2.7 Análise Qualitativa e Quantitativa

O objectivo da análise qualitativa é identificar os picos num cromatograma. Quando um ou mais componentes são conhecidos, então é possível comparar os valores do factor de capacidade padrão, com uma amostra, nas mesmas condições cromatográficas. Como já foi referido anteriormente, se um composto de referência tem um tempo de retenção igual ao de um pico no cromatograma, então as duas substâncias podem ser idênticas.

Em termos quantitativos, o sinal detectado depende muito das propriedades do composto, em cromatografia líquida. As rectas de calibração permitem identificar a concentração do composto que corresponde a cada valor identificado pelo detector. A recta de calibração é construída fazendo uma regressão linear inversa. Existem três métodos: padrão externo, padrão interno e

adição de padrão. A figura 2.3, apresenta um exemplo de uma recta de calibração.

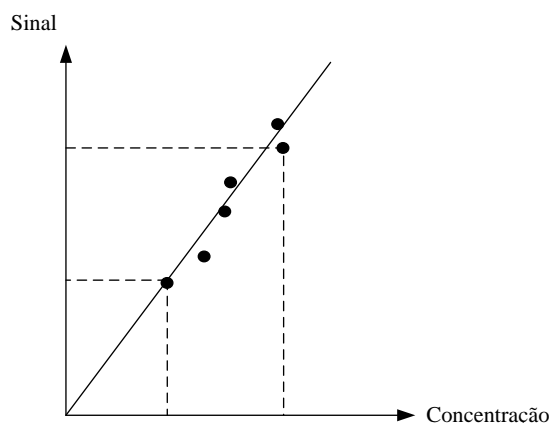


Figura 2.3: Recta de Calibração

No método do padrão externo, aplica-se o mesmo procedimento cromatográfico ao padrão e à amostra, em separado. Sabendo a concentração do padrão e o sinal obtido do padrão, é possível obter a concentração esperada da amostra, a partir do sinal obtido para a amostra.

Já no método do padrão interno, adiciona-se um composto tanto à amostra como ao padrão, em quantidades iguais. Relaciona-se novamente o sinal obtido para a concentração do padrão, com o sinal obtido da amostra, obtendo a concentração da amostra.

No método da adição de padrão, como o nome indica, adiciona-se à amostra uma quantidade conhecida do padrão. Posteriormente relaciona-se o sinal obtido sem a adição do padrão, com o sinal obtido com a adição e sabendo a quantidade utilizada de padrão, determina-se a quantidade da amostra (Meyer, 1996).

## 2.3 Estudo R&R

As medições não são exactas. Assim, as conclusões a obter têm de considerar a incerteza que está associada ao sistema de medição. É necessário por isso avaliar o sistema de medição. Essa análise consiste na generalidade dos casos em avaliar: a sensibilidade do sistema (se se adapta ao objecto de estudo); a estabilidade do sistema e a consistência das propriedades estatísticas do sistema, para uma mesma amplitude de medições (AIAG, 2002). Ainda, segundo AIAG (2002), a incerteza associada ao sistema de medição pode ser dividida em cinco categorias: exactidão, repetibilidade, reprodutibilidade, estabilidade e linearidade. Um dos objectivos do estudo do sistema de medição é avaliar o comportamento do sistema, quando este interage com o meio



onde é utilizado, quantificando e qualificando a variação das medições. Nos parágrafos seguintes definem-se alguns termos associados ao erro do sistema de medição, que serão utilizados no decorrer da dissertação.

## 1. **Exactidão** é

a aproximação entre um valor medido (valor de uma grandeza que representa um resultado de medição) e um valor verdadeiro de uma mensuranda (grandeza que se pretende medir) (VIM 2.13).

Segundo AIAG (2002) exactidão é a medida do erro sistemático do sistema de medição. É a contribuição para o erro total do efeito combinado de todas as fontes de variação, cuja contribuição tende a provocar o mesmo desvio em todas as medidas repetidamente, quando se aplica o mesmo método de medição. A figura 2.4 representa o efeito da exactidão.

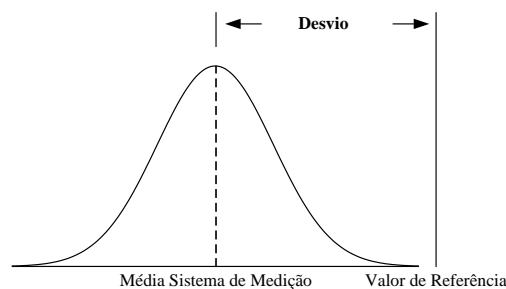


Figura 2.4: Exactidão (*Adaptado de AIAG (2002)*)

## 2. **Estabilidade** é

a propriedade de um instrumento de medição ou sistema de medição cujas propriedades metrológicas permanecem constantes no tempo (VIM 4.19).

AIAG (2002) completa a definição ao concluir que a estabilidade representa as alterações da exactidão ao longo do tempo.

A figura 2.5 esquematiza a definição de estabilidade.

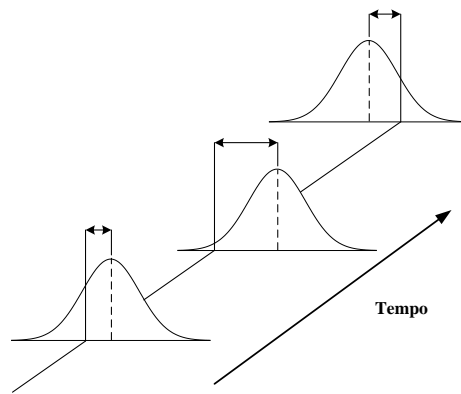


Figura 2.5: Estabilidade (*Adaptado de AIAG (2002)*)

### 3. Linearidade é

a variação verificada na exactidão ao longo da amplitude de medição do equipamento, que pode ser constante ou não (AIAG, 2002).

Na figura 2.6 está representada a definição de linearidade.

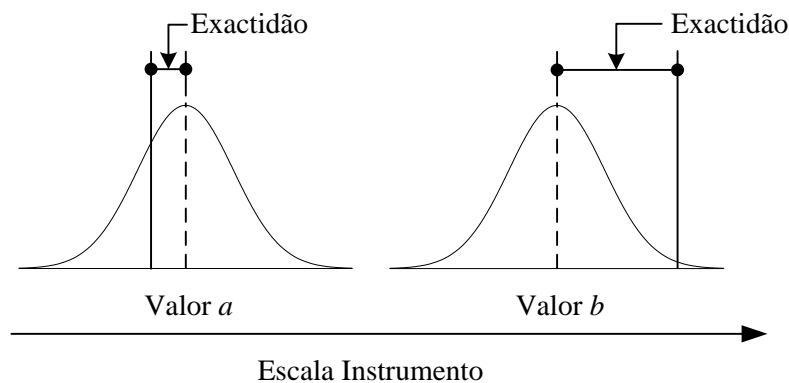


Figura 2.6: Linearidade (*Adaptado de AIAG (2002)*)

### 4. Repetibilidade é a

fidelidade de medição para um conjunto de condições de repetibilidade (VIM 2.21).

Da definição anterior é necessário definir dois conceitos: Fidelidade de Medição e Condições de Repetibilidade.

(a) **Fidelidade de Medição** é a

aproximação entre indicações ou valores medidos obtidos por medições repetidas no mesmo objecto ou objectos semelhantes em condições especificadas (VIM 2.15).

(b) **Condição de Repetibilidade** é a

condição de medição num conjunto de condições, que inclui o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições operativas e a mesma localização, e medições repetidas no mesmo objecto ou objectos similares, num curto intervalo de tempo (VIM 2.20).

Considerando o que foi definido anteriormente e completando a definição do VIM, Barrentine (1991) define repetibilidade como a variação das medições com origem no instrumento. AIAG (2002) considera que um termo apropriado para repetibilidade, de forma a compreender rapidamente o seu significado, é a variação dentro do sistema (mantendo as condições de repetibilidade). A figura 2.7 representa a repetibilidade, *considerando que se mantêm as condições de repetibilidade*.

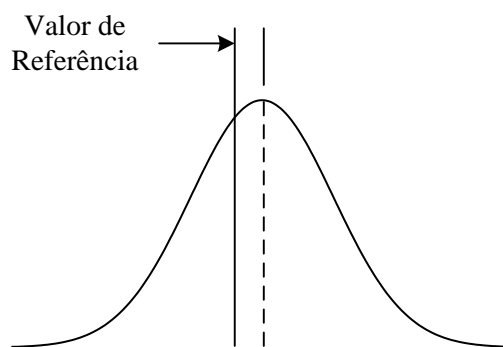


Figura 2.7: Repetibilidade (*Adaptado de AIAG (2002)*)

5. **Reprodutibilidade** é a

fidelidade de medição para um conjunto de condições de reprodutibilidade (VIM 2.25).

A fidelidade de medição foi definida em 4a). Faltava assim definir condições de reprodutibilidade.

(a) **Condição de Reprodutibilidade** é a

condição de medição num conjunto de condições, que inclui os diferentes locais, operadores e sistemas de medição e medições repetidas no mesmo objecto ou objectos similares (VIM 2.24).

Ou seja, ao contrário da condição de repetibilidade, onde se mantêm as condições de medição, a condição de reprodutibilidade implica a alteração de uma característica da condição inicial. Assim, reprodutibilidade é a variação na média, das medições feitas por diferentes operadores (ou variando condições no meio ambiente, ou no local das medições), utilizando o mesmo instrumento e medindo a mesma característica na mesma experiência. Segundo AIAG (2002), o termo reprodutibilidade é também conhecido pela média das variações entre sistemas ou entre condições de medição. A figura 2.8 representa a definição de reprodutibilidade.

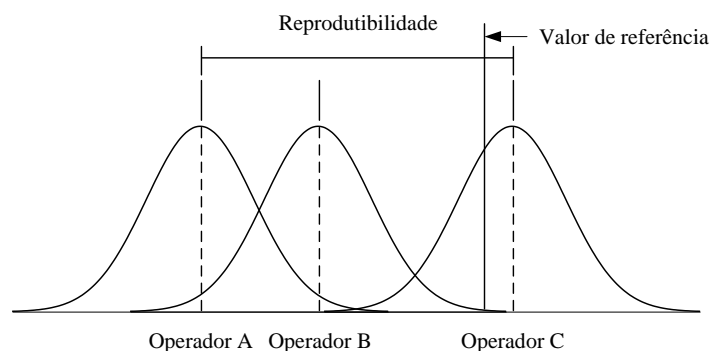


Figura 2.8: Reprodutibilidade (*Adaptado de AIAG (2002)*)

Continuando com a ideia inicial de avaliação de um sistema, e passando agora à análise da sua capacidade, esta pode ser avaliada a partir de um estudo de repetibilidade e reprodutibilidade, também conhecido por estudo R&R. Não fará parte desta dissertação a análise de linearidade e exactidão do sistema de medição. Este estudo permite avaliar a variabilidade associada ao sistema de medição. Segundo Barrentine (1991), as fontes de variação num sistema de medição são:

1. o equipamento

2. o operador
3. a variação na amostra

No esquema da figura 2.9 estão representadas as possíveis fontes de variação tanto no processo como no sistema de medição.

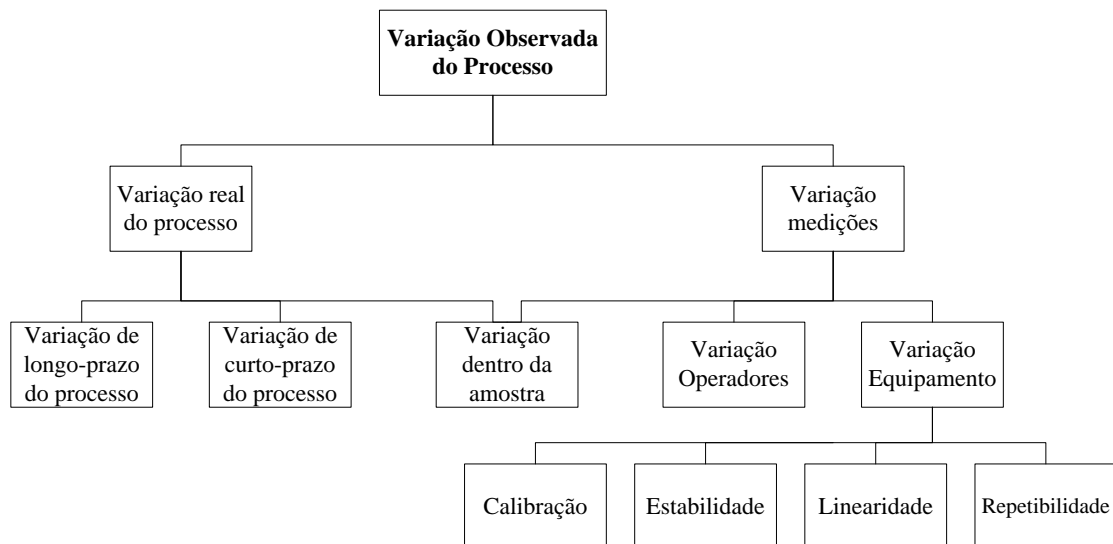


Figura 2.9: Fontes de variação no sistema e processo de medição (*Adaptado de Barrentine (1991)*)

No esquema da figura 2.9 verifica-se que Barrentine (1991) considera a variabilidade do equipamento como o conjunto da variabilidade devida à calibração do instrumento (leitura com precisão), estabilidade, repetibilidade e linearidade. Tendo em consideração as fontes de variação referidas, e que o estudo R&R apenas avalia a repetibilidade, reprodutibilidade e a variação na amostra, verifica-se que o estudo R&R, por si só, não permite avaliar o sistema de medição no seu todo.

Segundo AIAG (2002), o estudo R&R pode ser desenvolvido a partir de três métodos:

- Método das amplitudes
- Método da média e da amplitude
- Método da ANOVA

Com o método das amplitudes apenas é possível encontrar uma aproximação à variabilidade das medições. Este método permite obter uma visão geral do sistema, sem decompor a varia-

ção em variação devida à repetibilidade e reprodutibilidade. Por não permitir obter resultados quantitativos, o método das amplitudes não será visto em detalhe.

### 2.3.1 Método da média e amplitude

O método da média e da amplitude permite estimar a repetibilidade e a reprodutibilidade, mas não a sua interacção (caso exista é possível estimar no método da ANOVA). Neste método vários operadores recolhem medições para a mesma característica, lidas em diferentes experiências, e utilizando o mesmo instrumento. Cada operador não deve ter acesso às medições dos restantes operadores. A tabela seguinte representa os cálculos a efectuar após a recolha dos dados.

Tabela 2.1: Cálculos iniciais estudo R&R

Repetição	Experiência				Média
	1	2	...	n	
1					
2					
...					
r					
Média					$\bar{X}$
Amplitude					$\bar{R}$

Como se pode observar, na tabela 2.1, calcula-se a média e amplitude das observações, tendo em consideração que se trata apenas de um operador. O cálculo da amplitude para cada experiência utiliza a seguinte equação:

$$R = X_{Máx(1,...,r)} - X_{Min(1,...,r)} \quad (2.8)$$

Para cada operador que participe no estudo, será necessário repetir os mesmos cálculos.

### Análise Gráfica

A carta de amplitudes é construída para verificar se o processo se encontra sob controlo estatístico. A carta de amplitudes permite adicionalmente verificar se há consistência no processo de

medição, entre operadores para a mesma experiência. A carta de amplitudes apresenta a amplitude das observações por operador e por experiência. Para a construção da carta de amplitudes é também necessário calcular os limites de controlo.

Amplitude média (de todos os operadores) é calculada pela seguinte equação:

$$\bar{\bar{R}} = \frac{\sum \bar{R}}{\text{número de operadores}} \quad (2.9)$$

E os limites de controlo da carta de amplitudes são determinados a partir das equações (2.10) e (2.11).

$$LSC_R = \bar{\bar{R}} \times D_4 \quad (2.10)$$

$$LIC_R = \bar{\bar{R}} \times D_3 \quad (2.11)$$

onde  $D_4$  e  $D_3$  são constantes a consultar numa tabela de constantes para cartas tradicionais de variáveis.

Após a construção das cartas de amplitudes, analisa-se ponto a ponto, de forma a verificar se todos os pontos se encontram dentro dos limites determinados anteriormente. Se se verificar que existem pontos fora dos limites, ou seja, causas especiais de variação, o passo seguinte é identificar e corrigir o problema. Posteriormente, repetem-se as medições correspondentes, nas mesmas condições em que foram recolhidas inicialmente (a mesma experiência, o mesmo operador). Calcula-se novamente a média total de amplitudes,  $\bar{\bar{R}}$ , e os limites de controlo,  $LSC_R$  e  $LIC_R$ . Quando não existirem causas especiais de variação, é possível fazer a análise dos dados.

A carta das médias é construída a partir da média das várias medições de cada operador, em cada experiência. É apresentado por operador, com a experiência em índice. Esta carta permite verificar se as medições entre operadores são consistentes. Para além dos pontos correspondentes às partes, também é colocado no gráfico a média total das observações,  $\bar{\bar{X}}$ , e os limites de controlo da carta das médias, calculados a partir da média de amplitudes,  $LSC_{\bar{X}}$  e  $LIC_{\bar{X}}$ . Assim, a média das observações, é dada por:

$$\bar{\bar{X}} = \frac{\sum \bar{X}}{\text{número de operadores}} \quad (2.12)$$

E os limites de controlo são dados por:

$$LSC_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} + \bar{\bar{R}} \times A_2 \quad (2.13)$$

$$LIC_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} - \bar{\bar{R}} \times A_2 \quad (2.14)$$

onde nas equações (2.13) e (2.14),  $A_2$  representa uma constante a consultar na tabela de constantes para cartas tradicionais de variáveis, considerando a dimensão da amostra  $r$  (tabela 2.1).

Na carta que se obtém, a área entre os limites de controlo, representa a sensibilidade da medição. Uma vez que as experiências utilizadas no estudo, representam a variação do processo, mais de metade das observações deve estar fora dos limites de controlo. Se as observações registadas na carta de controlo demonstrarem este padrão, é possível concluir que o sistema de medição consegue detectar variação entre partes. Se menos de metade das observações estiver fora dos limites de controlo, então ou o sistema não tem resolução suficiente para a medição da característica em estudo, ou a amostra seleccionada não representa a variação esperada do processo (AIAG, 2002).

## Análise numérica

- Repetibilidade

Depois da análise gráfica, e tendo verificado que não existem causas especiais de variação, e que o sistema de medição consegue distinguir a variação entre experiências, é possível fazer o estudo da repetibilidade e reprodutibilidade. Assim, o desvio padrão estimado para a repetibilidade, segundo Barrentine (1991), é dado por:

$$\hat{\sigma}_{VE} = \frac{\bar{R}}{d_2^*} \quad (2.15)$$

onde  $d_2^*$  representa uma constante a consultar em duas tabelas diferentes, dependendo do número de amostras e operadores. Ou seja, considere-se

$$g = \text{número de experiências} \times \text{número de operadores} \quad (2.16)$$

Se  $g < 16$ , então o valor de  $d_2^*$  deverá ser consultado na tabela do Anexo A, em que:  $M = \text{número de repetições}$ . Se  $g \geq 16$ , então a tabela a utilizar é a tabela de constantes para cartas tradicionais de variáveis. Nas equações seguintes, e de acordo com a convenção utilizada em Barrentine (1991), considerar-se-à uma dispersão de 99%, que representa a dispersão total associada ao erro de medição. Ou seja, a multiplicação de  $\sigma$  por 5.15 representa 99% da dispersão total. Assim, a repetibilidade é calculada da seguinte forma:

$$VE = 5,15 \times \hat{\sigma}_{VE} \quad (2.17)$$



considerando uma dispersão de 99%.

- Reprodutibilidade

O desvio padrão estimado para a reprodutibilidade, segundo Barrentine (1991), é dado por:

$$\hat{\sigma}_{VO} = \frac{R_{VO}}{d_2^*} \quad (2.18)$$

onde  $R_{VO}$  representa a amplitude das médias dos operadores, e é obtida a partir da seguinte equação:

$$R_{VO} = \bar{X}_{(Operador)Máx} - \bar{X}_{(Operador)Min} \quad (2.19)$$

O valor da constante  $d_2^*$ , na equação (2.18), é obtido da mesma forma que para a equação (2.15), considerando no entanto que  $g$  representa o número de amplitudes (ou seja,  $g = 1$ ), e  $M$  representa o número de operadores.

Já a reprodutibilidade é calculada da seguinte forma:

$$VO = 5,15 \times \hat{\sigma}_{VO} \quad (2.20)$$

onde mais uma vez se considerou uma dispersão total associada ao erro de medição de 99%.

- Reprodutibilidade Ajustada

A reprodutibilidade quando calculada na forma descrita anteriormente inclui a variação provocada pelo equipamento de medição - ou seja, a repetibilidade (equação (2.17)). Assim, é necessário calcular a reprodutibilidade isoladamente, ou seja, a reprodutibilidade ajustada, utilizando a seguinte equação:

$$Reprodutibilidade\ Ajustada = \sqrt{[5,15 \times \hat{\sigma}_{VO}]^2 - \left[ \frac{(5,15 \times \hat{\sigma}_{VE})^2}{n \times s} \right]} \quad (2.21)$$

onde  $n$  representa o número de experiências e  $s$  o número de repetições.  $\hat{\sigma}_{VE}$  é calculado a partir da equação (2.15).

O desvio padrão correspondente à reprodutibilidade ajustada,  $\sigma_{VO}$ , é calculado a partir da seguinte equação:

$$\sigma_{VO} = \frac{Reprodutibilidade\ Ajustada}{5,15} \quad (2.22)$$

- Repetibilidade e Reprodutibilidade (R&R)

Considerando o procedimento descrito anteriormente é possível calcular a variação do processo associado ao sistema de medição.

$$R\&R = \sqrt{[5,15 \times \sigma_{VO}]^2 + [5,15 \times \hat{\sigma}_{VE}]^2} \quad (2.23)$$

E o desvio padrão do processo associado ao sistema de medição é obtido a partir da equação seguinte:

$$\hat{\sigma}_{R\&R} = \frac{R\&R}{5,15} \quad (2.24)$$

- Variação entre experiências

Para completar o estudo R&R é necessário calcular a variação entre experiências. O desvio padrão estimado para a variação entre experiências é dado por:

$$\hat{\sigma}_{Exp} = \frac{R_{Exp}}{d_2^*} \quad (2.25)$$

onde  $R_{Exp}$ , representa a amplitude entre as medições das  $n$  experiências, considerando todos os operadores, e é obtida a partir da equação seguinte.

$$R_{Exp} = \bar{X}_{Máx} - \bar{X}_{Min} \quad (2.26)$$

A variação entre experiências, considerando uma dispersão de 99% é obtida a partir da equação seguinte.

$$V_{Exp} = 5,15 \times \hat{\sigma}_{Exp} \quad (2.27)$$

Na equação (2.25)  $d_2^*$  é uma constante que se consulta da mesma forma que na equação (2.15), tendo em consideração que neste caso  $M$  representa o número de experiências e  $g$  o número de amplitudes (ou seja,  $g = 1$ ).

- Variação Total

A partir do cálculo da variação do processo associado ao sistema de medição e a variação entre experiências, calcula-se a variação total. O desvio padrão associado à variação total do processo é obtido da seguinte forma.

$$\hat{\sigma}_T = \sqrt{[\hat{\sigma}_{R\&R}]^2 + [\hat{\sigma}_{Exp}]^2} \quad (2.28)$$

E a variação total do processo é, por fim, obtida da seguinte forma:

$$VT = 5,15 \times \hat{\sigma}_T \quad (2.29)$$

Por fim, é necessário analisar os resultados.

A variação calculada para cada factor no estudo do equipamento pode ser comparada com a variação total. Essa comparação permite verificar se o equipamento é aceitável para a característica em estudo.

$$\%Repetibilidade = \frac{\hat{\sigma}_{VE}}{\hat{\sigma}_T} \times 100 \quad (2.30)$$

$$\%Reprodutibilidade = \frac{\sigma_{VO}}{\hat{\sigma}_T} \times 100 \quad (2.31)$$

$$\%Experiência a experiência = \frac{\hat{\sigma}_{Exp}}{\hat{\sigma}_T} \times 100 \quad (2.32)$$

$$\%R\&R = \frac{\hat{\sigma}_{R\&R}}{\hat{\sigma}_T} \times 100 \quad (2.33)$$

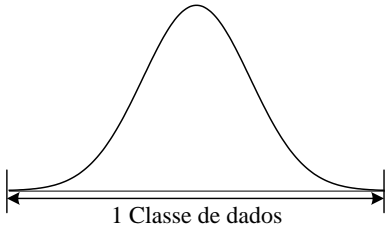
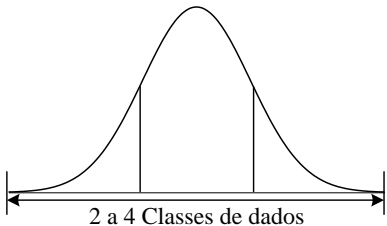
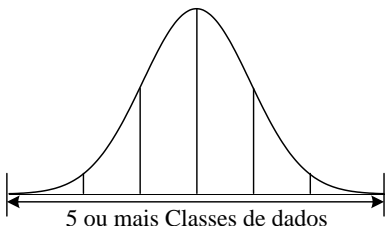
A aceitação ou rejeição de um instrumento de medição, segundo AIAG (2002), e considerando a equação (2.33) é feita de acordo com o seguinte critério:

- **%R&R de 0% a 10%** da variação total  $\Rightarrow$  Aceitável
- **%R&R de 11% a 30%** da variação total  $\Rightarrow$  Duvidoso - Pode ser aceitável mediante o custo do equipamento, o custo da reparação ou a importância da característica em estudo.
- **%R&R mais de 30%** da variação total  $\Rightarrow$  Não aceitável - Neste caso deve procurar-se melhorar o sistema de medição.

O último passo da análise numérica consiste em determinar o número de classes distintas que o sistema de medição consegue distinguir de forma fiável. Seguindo a metodologia de AIAG (2002), relativamente à sensibilidade do equipamento para análise, considera-se a divisão de classes da tabela 2.2.

Ou seja, a partir da tabela 2.2 verifica-se que quanto maior o número de classes maior a sensibilidade do equipamento.

Tabela 2.2: Número de classes (*Adaptado de AIAG (2002)*)

Sistema inadequado para estimar os parâmetros do processo.	
Não aceitável na generalidade dos casos, uma vez que só permite estimar os parâmetros do processo de forma grosseira.	
Recomendável.	

O número de classes é dado por:

$$NC = \frac{V_{Exp}}{R\&R} \times d_2^* \quad (2.34)$$

onde neste caso o valor de  $d_2^*$  é fixo, sendo  $M = 2$  e  $g = 1$ , ou seja, recorrendo ao anexo A  $d_2^* = 1,41$ . O valor de  $V_{Exp}$  é obtido a partir da equação (2.27) e o valor de  $R\&R$  é obtido a partir da equação (2.23).

### 2.3.2 Método da análise de variância - ANOVA

A análise de variância é uma técnica estatística que pode ser utilizada para analisar o erro de medição, bem como outras fontes de variabilidade num conjunto de dados, aplicado neste caso ao estudo de um sistema de medição. Segundo AIAG (2002), considerando o estudo de um sistema de medição, a análise de variância permite decompor a variância em quarto

categorias: experiências, operadores, interação entre operadores e experiências, e erros de replicação devido ao equipamento.

Relativamente ao método descrito no capítulo 2.3.1, o método da ANOVA apresenta algumas vantagens, nomeadamente: consegue estimar os parâmetros da variância de forma mais precisa e consegue extrair mais informação, a partir do mesmo conjunto de dados (interacção entre operador e experiência, caso exista).

Neste método, tal como no método anterior, é importante que a recolha dos dados seja feita de forma aleatória pelos operadores, para evitar que o operador se influencie pelas medições feitas anteriormente, garantindo assim independência estatística dentro do estudo.

Da mesma forma que para o método da média e amplitude, deve utilizar-se a tabela 2.1, como referência para os cálculos iniciais a realizar. Adicionalmente, a análise gráfica descrita na página 22, pode ser utilizada para retirar conclusões iniciais sobre o estado do sistema de medição.

Seguindo a metodologia apresentada em Montgomery (2001b), o modelo matemático que representa a variação associada ao estudo R&R pode ser representado da seguinte forma:

$$x_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad \begin{matrix} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \\ k = 1, 2, \dots, c \end{matrix} \quad (2.35)$$

Na equação (2.35),  $x_{ijk}$  representa a observação correspondente à medição  $k$ , da experiência  $i$ , pelo operador  $j$ . Os parâmetros do modelo  $\tau_i$ ,  $\beta_j$ ,  $(\tau\beta)_{ij}$  e  $\varepsilon_{ijk}$  representam, respectivamente, o efeito das experiências, dos operadores, da interacção, ou efeito conjunto, das experiências e dos operadores, e o erro aleatório.

A ANOVA é geralmente representada sobre a forma de uma tabela, como se apresenta na tabela 2.3.

Tabela 2.3: ANOVA R&R

Fonte de Variação	SS	g.l.	MS	$F_0$
Operador	$SS_O$	$b - 1$	$MS_O = \frac{SS_O}{b-1}$	$\frac{MS_{OExp}}{MS_e}$
Experiências	$SS_{Exp}$	$a - 1$	$MS_{Exp} = \frac{SS_{Exp}}{a-1}$	
Operador $\times$ Experiências	$SS_{OExp}$	$(b - 1)(a - 1)$	$MS_{OExp} = \frac{SS_{OExp}}{(b-1)(a-1)}$	
Erro	$SS_e$	$a \times b \times (c - 1)$	$MS_e = \frac{SS_e}{a \times b \times (c-1)}$	
Total	$SS_T$	$a \times b \times c - 1$		

Na tabela 2.3, existem várias siglas, nomeadamente:  $SS$ , em inglês ‘*Sum of Squares*’, ou seja soma dos quadrados, que representa o somatório dos desvio em relação à média, da respectiva fonte de variação;  $MS$ , em inglês ‘*Mean Square*’, conhecido como quadrado médio, que representa uma variância;  $g.l.$ , é a abreviatura para graus de liberdade;  $F_0$ , representa a estatística teste da Hipótese nula ( $H_0$ ), que segue uma distribuição de Fisher com  $(b - 1) \times (a - 1)$  e  $a \times b \times (c - 1)$  graus de liberdade (Montgomery, 2001a).

Para compreender a nomenclatura utilizada na tabela 2.3, considere-se ainda:

- $a \rightarrow$  número de experiências, onde  $i = 1, \dots, a$
- $b \rightarrow$  número de operadores, onde  $j = 1, \dots, b$
- $c \rightarrow$  número de repetições, onde  $k = 1, \dots, c$

Em seguida apresentam-se os cálculos a realizar no preenchimento da tabela ANOVA.

A soma dos quadrados total,  $SS_T$ , obtém-se a partir da seguinte equação:

$$SS_{Total} = SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c x_{ijk}^2 - \frac{x_{...}^2}{a \times b \times c} \quad (2.36)$$

onde  $x_{...}^2$  representa o quadrado da soma de todas as medições.

Com a equação seguinte calcula-se a soma dos quadrados do operador,  $SS_O$ :

$$SS_{Operador} = SS_O = \sum_{j=1}^b \frac{x_{.j.}^2}{a \times c} - \frac{x_{...}^2}{a \times b \times c} \quad (2.37)$$

A soma dos quadrados das experiências,  $SS_{Exp}$ , é obtida a partir da equação seguinte:

$$SS_{Experiências} = SS_{Exp} = \sum_{i=1}^a \frac{x_{i..}^2}{b \times c} - \frac{x_{...}^2}{a \times b \times c} \quad (2.38)$$

A soma dos quadrados considerando a interacção operador/experiência,  $SS_{OExp}$ , é obtida da seguinte forma:

$$SS_{Operador \times Experiências} = SS_{OExp} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{x_{ij.}^2}{c} - \sum_{i=1}^a \frac{x_{i..}^2}{b \times c} - \sum_{j=1}^b \frac{x_{.j.}^2}{a \times c} + \frac{x_{...}^2}{a \times b \times c} \quad (2.39)$$

A partir dos resultados das equações (2.36), (2.37), (2.38) e (2.39) é possível calcular a soma dos quadrados do erro,  $SS_e$ :

$$SS_{erro} = SS_e = SS_T - [SS_O + SS_{Exp} + SS_{OExp}] \quad (2.40)$$

A partir do resultado obtido pela equação  $F_{OExp} = \frac{MS_{OExp}}{MS_e}$  retiram-se conclusões sobre a aditividade do modelo, ou seja, permite descobrir se existe interacção entre operador e experiência. Assim, sabe-se que:

- O modelo não é aditivo, ou seja, existe interacção entre operador e experiência, se:

$$F_{OExp} > F_{\alpha, (b-1) \times (a-1), a \times b \times (c-1)}$$

- O modelo é aditivo, ou seja, não existe interacção entre operador e experiência, se:

$$F_{OExp} \leq F_{\alpha, (b-1) \times (a-1), a \times b \times (c-1)}$$

Dependendo da aditividade do modelo, os cálculos para o estudo R&R utilizam métodos diferentes.

### Modelo não Aditivo

No caso em que o modelo é não aditivo, a variância estimada para as fontes de variação consideradas no estudo, é determinada da seguinte forma (Montgomery, 2001b):

Operador

$$\hat{\sigma}_{Operador}^2 = \frac{MS_O - MS_{OExp}}{a \times c} \quad (2.41)$$

Experiências

$$\hat{\sigma}_{Experiências}^2 = \frac{MS_{Exp} - MS_{OExp}}{b \times c} \quad (2.42)$$

Interacção Operador/Experiências

$$\hat{\sigma}_{Operador \times Experiências}^2 = \frac{MS_{OExp} - MS_e}{c} \quad (2.43)$$

Repetibilidade (Erro de repetibilidade associado ao equipamento)

$$\hat{\sigma}_{Repetibilidade}^2 = MS_e \quad (2.44)$$

Adicionalmente, é também possível determinar a variância estimada para a reprodutibilidade e para R&R.

Reprodutibilidade

$$\hat{\sigma}_{Reprodutibilidade}^2 = \frac{MS_O + (a-1) \times MS_{OExp} - a \times MS_e}{a \times c} \quad (2.45)$$

R&R

$$\hat{\sigma}_{R\&R}^2 = \frac{MS_O + (a-1) \times MS_{OExp} + a \times (c-1) \times MS_e}{a \times c} \quad (2.46)$$

No caso em que existe interacção entre operador e experiência, considera-se que essa fonte de variação pertence ao erro. Assim, constrói-se uma nova tabela ANOVA, a ANOVA condensada (tabela 2.5).

Tabela 2.4: ANOVA Condensada: modelo não aditivo

Fonte de Variação	$SS$	$g.l.$	$MS$
<i>Operador</i>	$SS_O$	$b - 1$	$MS_O = \frac{SS_O}{b-1}$
<i>Experiências</i>	$SS_{Exp}$	$a - 1$	$MS_{Exp} = \frac{SS_{Exp}}{a-1}$
<i>Resíduos</i>	$SS_R = SS_{OExp} + SS_e$	$a \times b \times c - b - a + 1$	$MS_R = \frac{SS_R}{a \times b \times c - b - a + 1}$
Total	$SS_T$	$a \times b \times c - 1$	

Tabela 2.5: ANOVA Condensada: modelo não aditivo

Depois de construída a tabela ANOVA condensada, calculam-se as variâncias estimadas, considerando que o modelo é aditivo.

#### Modelo aditivo

Da mesma forma que para o modelo não aditivo, calculam-se as variâncias estimadas para as fontes de variação consideradas no estudo. Como neste caso não existe interacção entre operador e experiência, ao contrário do que foi descrito anteriormente, não se calcula a variância estimada para a interacção entre operador e experiência,  $\sigma_{Operador \times Experiências}^2$  (Montgomery, 2001b).

Operador (Reprodutibilidade)

$$\hat{\sigma}_{Reprodutibilidade}^2 = \frac{MS_O - MSR}{b \times c} \quad (2.47)$$

Experiências

$$\hat{\sigma}_{Experiências}^2 = \frac{MS_{Exp} - MSR}{b \times c} \quad (2.48)$$

Repetibilidade (Erro de repetibilidade associado ao equipamento)

$$\hat{\sigma}_{Repetibilidade}^2 = MSR \quad (2.49)$$

R&R

$$\hat{\sigma}_{R\&R}^2 = \frac{MS_O + (a \times c - 1) \times MSR}{a \times c} \quad (2.50)$$

À semelhança do que foi feito para o método da média e amplitude, página 22, calculam-se as percentagens de variação estimada para cada fonte de variação. É por isso necessário estimar a variação total. A variância total estimada é dada por:



$$\hat{\sigma}_{Total}^2 = \hat{\sigma}_{Experiências}^2 + \hat{\sigma}_{R\&R}^2 \quad (2.51)$$

Assim, a variação total determina-se da seguinte forma:

$$VT = 5,15 \times \hat{\sigma}_{Total} \quad (2.52)$$

Para calcular as percentagens de variação, utilizam-se as equações seguintes:

$$\%Experiências = \frac{5,15 \times \hat{\sigma}_{Experiências}}{VT} \times 100 \quad (2.53)$$

$$\%Repetibilidade = \frac{5,15 \times \hat{\sigma}_{Repetibilidade}}{VT} \times 100 \quad (2.54)$$

$$\%Reprodutibilidade = \frac{5,15 \times \hat{\sigma}_{Reprodutibilidade}}{VT} \times 100 \quad (2.55)$$

$$\%R\&R = \frac{5,15 \times \hat{\sigma}_{R\&R}}{VT} \times 100 \quad (2.56)$$

Da mesma forma que no método da média e amplitude, página 22, calcula-se o número de classes utilizando a equação (2.34). Neste caso  $V_{Exp}$  é obtido a partir da equação (2.53) e  $R\&R$  é obtido a partir da equação (2.56).

O critério de aceitação, ou não, do instrumento é o mesmo para ambos os métodos, recorrendo para isso ao critério descrito na página 27, para a análise de  $\%R\&R$ , e à tabela 2.2, para a análise do número de classes.

### 2.3.3 Método da análise de variância - ANOVA com cadeias hierárquicas

A utilização do método da ANOVA descrito anteriormente, ainda que adequado à situação, não permite considerar amostras com origens diferentes (de populações diferentes), com parâmetros semelhantes, mas não idênticos. Assim, é necessário considerar a aplicação de um modelo matemático com cadeias hierárquicas. Apenas é possível utilizar o modelo matemático das cadeias hierárquicas, quando se verifica que o modelo é aditivo, ou seja, quando não existe interacção entre operador e a experiência, sendo por isso necessário aplicar em primeiro lugar o

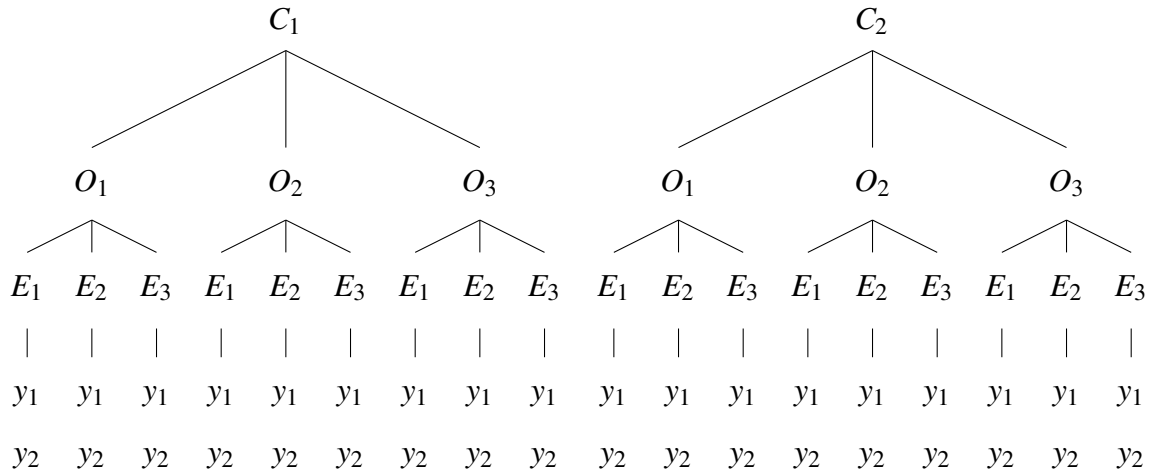


Figura 2.10: Desenho Hierárquico Equilibrado

método da ANOVA. A figura 2.10 representa a situação em estudo, considerando um desenho hierárquico equilibrado, com três estratos.

A partir da figura 2.10 verifica-se que o desenho é equilibrado, ou seja, o número de níveis dentro de cada nó é igual, quando se comparam os níveis do estrato do primeiro nível ( $C_1$  e  $C_2$ ).

O modelo matemático seguinte, descreve a variação do estudo R&R, considerando o desenho hierárquico equilibrado (Montgomery, 2001a):

$$\begin{aligned}
 y_{ijk r} &= \mu + \tau_i + \beta_{ji} + \gamma_{k(ij)} + \varepsilon_{(ijk)r} \\
 i &= 1, 2, \dots, a \\
 j &= 1, 2, \dots, b \\
 k &= 1, 2, \dots, c \\
 r &= 1, 2, \dots, n
 \end{aligned} \tag{2.57}$$

onde  $y_{ijk r}$  representa a observação da medição  $r$ , relativa à experiência  $k$ , pelo operador  $j$ , onde a experiência  $k$  foi proveniente do conjunto  $i$ .

A análise de variância do modelo matemático para as cadeias hierárquicas utiliza a ANOVA, com expressões matemáticas adaptadas ao caso em estudo. A tabela seguinte apresenta a ANOVA para um desenho hierárquico equilibrado.

Para a identificação das fontes de variação significativas, comparam-se os resultados da coluna  $F_0$ , com o valor crítico correspondente. O valor crítico é dado por:  $F_{\alpha; g.l. numerador; g.l. denominador}$ , onde no numerador estão os graus de liberdade da fonte de variação em estudo, e no denominador os graus de liberdade do erro.

Em seguida apresentam-se as expressões matemáticas necessárias à análise de variância, para a tabela 2.6.

Tabela 2.6: ANOVA Desenho Hierárquico a três estratos

Fonte de Variação	$SS$	$g.l.$	$MS$	$F_0$
<i>Concentração</i>	$SS_C$	$a - 1$	$MS_C = \frac{SS_C}{a-1}$	$\frac{MS_C}{MS_e}$
<i>Operador</i>	$SS_O$	$a(b - 1)$	$MS_O = \frac{SS_O}{a(b-1)}$	$\frac{MS_O}{MS_e}$
<i>Experiências</i>	$SS_{Exp}$	$ab(c - 1)$	$MS_{Exp} = \frac{SS_{Exp}}{ab(c-1)}$	$\frac{MS_{Exp}}{MS_e}$
<i>Erro</i>	$SS_e$	$abc(n - 1)$	$MS_e = \frac{SS_e}{abc(n-1)}$	
Total	$SS_T$	$abcn - 1$		

A soma dos quadrados total,  $SS_T$ , obtém-se a partir da seguinte equação:

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{r=1}^n y_{ijk}^2 - \frac{y_{....}^2}{abcn} \quad (2.58)$$

A partir da equação seguinte calcula-se a soma dos quadrados da concentração,  $SS_C$ :

$$SS_C = \sum_{i=1}^a \frac{y_{i...}^2}{bcn} - \frac{y_{....}^2}{abcn} \quad (2.59)$$

A equação seguinte permite calcular a soma dos quadrados dos operadores,  $SS_O$ :

$$SS_O = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{y_{ij..}^2}{cn} - \sum_{i=1}^a \frac{y_{i...}^2}{bcn} \quad (2.60)$$

A soma dos quadrados das experiências,  $SS_{Exp}$ , é obtida a partir da equação seguinte:

$$SS_{Exp} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \frac{y_{ijk.}^2}{n} - \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{y_{ij..}^2}{cn} \quad (2.61)$$

A equação seguinte permite calcular a soma dos quadrados do erro,  $SS_e$ :

$$SS_e = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{r=1}^n y_{ijk}^2 - \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \frac{y_{ijk.}^2}{n} \quad (2.62)$$

Com a tabela ANOVA completa é possível estimar as variâncias, à semelhança do que foi feito para o método da ANOVA.

Repetibilidade (Erro de repetibilidade associado ao equipamento)

$$\hat{\sigma}_{Repetibilidade}^2 = MS_e \quad (2.63)$$

Experiências

$$\hat{\sigma}_{Experiências}^2 = \frac{MS_{Exp} - MS_e}{bn} \quad (2.64)$$

Operador

$$\hat{\sigma}_{Reprodutibilidade}^2 = \frac{MS_O - MS_e}{cn} \quad (2.65)$$

R&R

$$\hat{\sigma}_{R\&R}^2 = \hat{\sigma}_{Reprodutibilidade}^2 + \hat{\sigma}_{Repetibilidade}^2 \quad (2.66)$$

O cálculo da variância total estimada é dado por:

$$\hat{\sigma}_T^2 = \hat{\sigma}_{Experiências}^2 + \hat{\sigma}_{R\&R}^2 \quad (2.67)$$

E a variação total é dada pela equação (2.52). Para o cálculo da percentagem de variação de cada fonte de variação, relativamente à variação total, utilizam-se as equações (2.53) a (2.56).

Da mesma forma que no método da média e amplitude e no método da ANOVA, calcula-se o número de classes utilizando a equação (2.34). Neste caso  $V_{Exp}$  é obtido a partir da equação (2.27). A variação R&R, para uma dispersão de 99% é dada pela equação:

$$R\&R = 5,15 \times \hat{\sigma}_{R\&R} \quad (2.68)$$

O critério de aceitação é o mesmo, recorrendo para isso ao critério descrito na página 27, para a análise de %R&R, e à tabela 2.2, para a análise do número de classes.

## 2.4 Métodos de Taguchi

Genichi Taguchi desenvolveu uma metodologia, baseada no desenho de experiências, cujo objectivo é reduzir a variação de um processo ou produto. A redução da variação é atingida quando se seleccionam os melhores níveis dos factores de controlo, que afectam de forma significativa a resposta, permitindo que o processo ou produto seja menos sensível à variação do ruído - ou seja, robusto (Wu e Hamada, 2000). A figura 2.11, apresenta-se o esquema de um processo genérico.

Para Taguchi existem três tipos de variáveis/factores no planeamento de experiências: factores controláveis (que afectam a variação da resposta), factores de sinal (que afectam a média) e factores de ruído (que também afectam a variação da resposta) (Pereira e Requeijo, 2008). Os factores controláveis são variáveis que permanecem fixas quando são seleccionadas, que correspondem aos parâmetros do desenho de experiências do produto ou do processo. Os factores de ruído são variáveis difíceis de controlar durante o processo em estudo ou durante a utilização

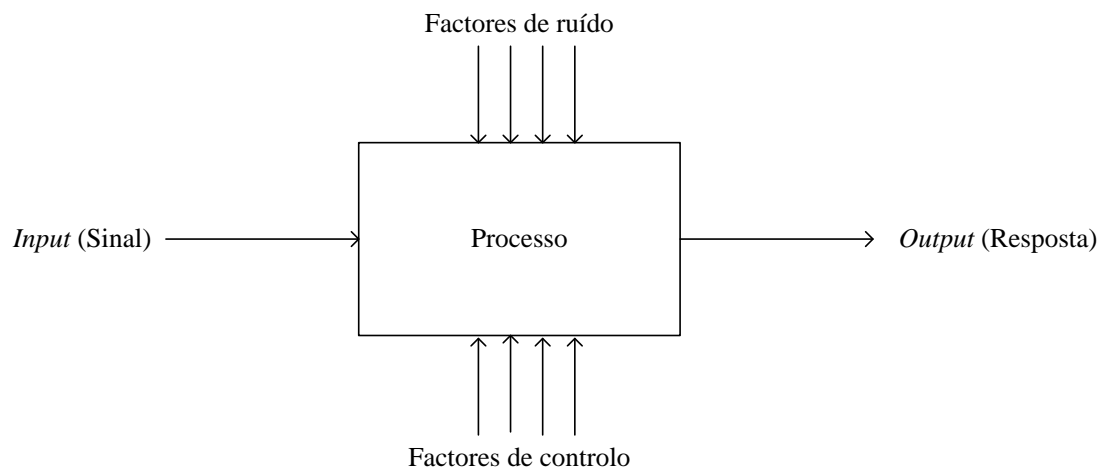


Figura 2.11: Esquema de um Processo Genérico (*Adaptado de Ross (1988)*)

do produto. Durante o desenrolar das experiências do desenho, os valores das variáveis de ruído são alteradas sistematicamente, de forma a representar as condições normais de utilização. No caso dos métodos de Taguchi estático, o *input* permanece constante durante o desenrolar das experiências. Geralmente, nos métodos de Taguchi são utilizados desenhos factoriais fraccionados, que possibilitam o estudo de um maior número de factores de controlo, com um número reduzido de experiências (Wu e Hamada, 2000).

A realização de uma experiência passa por quatro fases: planejar a experiência, desenhar a experiência, conduzir a experiência e analisar os resultados da experiência. O esquema da figura 2.12 apresenta uma simplificação dos passos a seguir nos métodos de Taguchi, que irão ser explorados detalhes neste capítulo.

### 2.4.1 Planeamento das experiências

Segundo Peace (1993), o planeamento da experiência envolve:

- Formação da equipa de trabalho;
- Determinação dos objectivos;
- Identificação da característica da qualidade;
- Determinação dos métodos de medição;
- Selecção de variáveis independentes;

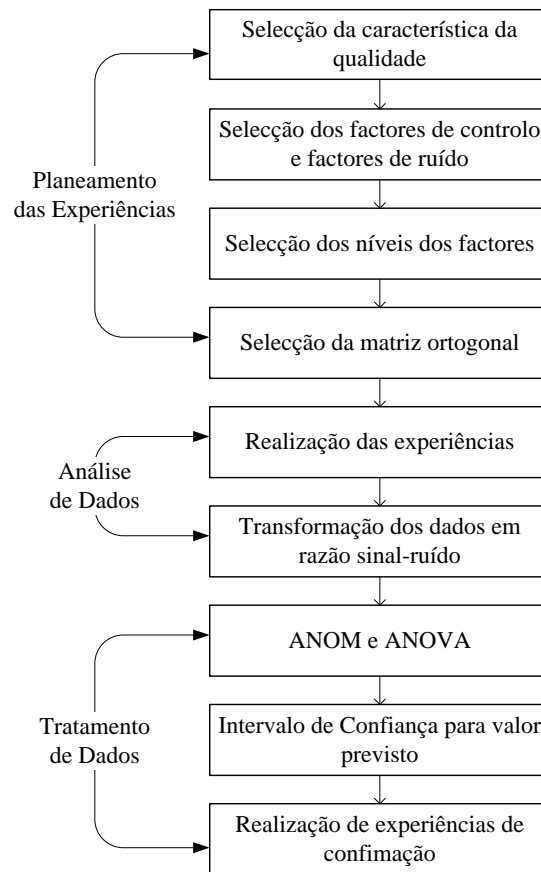


Figura 2.12: Esquema Métodos de Taguchi (*Adaptado de Wu et al. (2005)*)

- Especificação os valores das variáveis;
- Identificação possíveis interações;
- Determinação a estratégia experimental.

A identificação da característica da qualidade é um passo muito importante no desenho de experiências. A medição da característica da qualidade pode ser feita numa escala mensurável ou por atributos.

Considerando uma característica mensurável esta pode ser estática ou dinâmica, que pode ser medida numa escala contínua. As características mensuráveis estáticas podem ser do tipo: Nominal-é-melhor, Menor-é-melhor e Maior-é-melhor.

No caso de uma característica nominal-é-melhor pretende-se atingir com o desenho de experiências um determinado valor (por exemplo: de altura ou de pressão). No caso de uma característica menor-é-melhor pretende-se atingir o menor valor ou número possível. E no caso de uma característica maior-é-melhor, pretende-se atingir o maior valor ou número possível.

As características de atributos não podem ser medidas numa escala contínua. Estas características consistem em classes cujos resultados podem ser agrupados. Os dados obtidos podem ser do tipo “Sim/Não”, “Passou/Não Passou” ou contagem de valores discretos (Peace, 1993).

Depois de seleccionada a característica da qualidade, que vai permitir saber se o objectivo determinado foi atingido, é necessário seleccionar as variáveis independentes (os factores) que podem ter um efeito significativo sobre a medição em causa. Peace (1993) sugere a construção de uma lista de todos os possíveis factores, seleccionando posteriormente os que devem ser incorporados no estudo. Os factores seleccionados devem ser classificados em factores de ruído ou factores de controlo.

Depois de os factores serem separados em factores de ruído e factores de controlo é necessário definir o número de níveis de cada factor e os valores de cada nível. No caso dos factores de controlo, se o objectivo for verificar se os factores seleccionados afectam significativamente a resposta, Peace (1993) sugere a utilização de dois níveis, com valores nos extremos da escala de valores do factor. Se o objectivo for afinar um processo, a selecção de mais de dois níveis irá possibilitar a identificação de melhores níveis, para atingir os objectivos da experiência.

No caso dos factores de ruído, uma vez que o objectivo é simular a variabilidade existente no processo, pretende-se utilizar uma amplitude de valores para a qual a característica da qualidade tem menor variação. Nesse caso, a utilização de dois níveis nos extremos de valores do factor deve ser suficiente (Peace, 1993).

Uma interacção ocorre quando dois ou mais factores a interagir em conjunto têm um efeito diferente sobre a característica da qualidade, do que quando interagem em separado. Quando a existência de uma interacção é ignorada, a interpretação dos dados obtidos pode ser incorrecta. Assim, e para compreender o impacto da interacção é necessário incluir a interacção no desenho de experiências.

A metodologia desenvolvida por Taguchi no desenho de experiências tem como base a utilização de matrizes ortogonais. As matrizes ortogonais possibilitam a recolha de uma amostra pequena de dados e obter informação significativa a partir desses dados. No contexto de matrizes experimentais, *ortogonal* significa que é estatisticamente independente. Nas matrizes ortogonais cada coluna é ortogonal entre si. A utilização deste tipo de matrizes é mais eficiente em termos económicos, porque o desenho de uma matriz ortogonal não requer que todas as

combinações de todos os factores sejam testadas. Por exemplo, a utilização de uma matriz do tipo  $L_{16}$ , permite estudar quinze factores a dois níveis, apenas com dezasseis experiências. A utilização de um desenho factorial completo, iria requerer a realização de  $2^{15} = 32\,768$  experiências. Para além de resultar numa experiência menos dispendiosa em termos económicos é também mais rápida (Peace, 1993).

Geralmente utilizam-se matrizes com dois ou três níveis para todos os factores. As matrizes mais utilizadas com dois níveis para cada factor são  $L_8$ ,  $L_{12}$  e  $L_{16}$ . No caso das matrizes com três níveis em cada factor, utilizam-se frequentemente as matrizes do tipo  $L_9$ ,  $L_{18}$  e  $L_{27}$ . Estas matrizes podem ser adaptadas para utilizarem factores com níveis diferentes. A tabela 2.7, é um exemplo de uma matriz ortogonal do tipo  $L_9$  num desenho de experiências com factores de ruído.

Tabela 2.7: Matriz Ortogonal  $L_9$  com factores de ruído

					Factores de Ruído						
					<b>E</b>	L	H	H	L		
					<b>F</b>	L	H	L	H		
Experiências	Factores Controláveis				<b>G</b>	L	L	H	H		
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>		1	2	3	4	S/N	Média
1	1	1	1	1		$y_{11}$	$y_{12}$	$y_{13}$	$y_{14}$	$S/N_1$	$y_1$
2	1	2	2	2		$y_{21}$	$y_{22}$	$y_{23}$	$y_{24}$	$S/N_2$	$y_2$
3	1	3	3	3		$y_{31}$	$y_{32}$	$y_{33}$	$y_{34}$	$S/N_3$	$y_3$
4	2	1	2	3		$y_{41}$	$y_{42}$	$y_{43}$	$y_{44}$	$S/N_4$	$y_4$
5	2	2	3	1		$y_{51}$	$y_{52}$	$y_{53}$	$y_{54}$	$S/N_5$	$y_5$
6	2	3	1	2		$y_{61}$	$y_{62}$	$y_{63}$	$y_{64}$	$S/N_6$	$y_6$
7	3	1	3	2		$y_{71}$	$y_{72}$	$y_{73}$	$y_{74}$	$S/N_7$	$y_7$
8	3	2	1	3		$y_{81}$	$y_{82}$	$y_{83}$	$y_{84}$	$S/N_8$	$y_8$
9	3	3	2	1		$y_{91}$	$y_{92}$	$y_{93}$	$y_{94}$	$S/N_9$	$y_9$

A selecção da matriz ortogonal mais eficiente para o processo ou produto em estudo está dependente do número de graus de liberdade. Quando se selecciona a matriz ortogonal, procura-se escolher a matriz mais pequena mas que consegue providenciar a informação necessária. Peace (1993) define graus de liberdade como: “o número de comparações entre factores ou interacções que é necessário fazer para determinar o melhor nível, e mais concretamente o quão



melhor o nível é”.

Os graus de liberdade de um factor são calculados fazendo: *número de níveis* – 1. No caso de uma interacção entre dois factores:  $(\text{número de níveis de A} - 1) \times (\text{número de níveis de B} - 1)$ . A soma dos graus de liberdade de todos os factores com os graus de liberdade das interacções conhecidas, permite obter o número total de graus de liberdade necessários.

O número de graus de liberdade de uma matriz ortogonal obtém-se multiplicando o número de colunas da matriz pelo número de graus de liberdade de cada coluna. Ou seja, se uma coluna tiver um factor com três níveis, então tem dois graus de liberdade. Assim, selecciona-se a matriz ortogonal de dois ou três níveis, com o número de graus de liberdade necessários.

A atribuição dos factores e interacções a cada coluna da matriz é feita com a utilização de grafos lineares, segundo uma metodologia desenvolvida por Taguchi. A figura 2.13 é um exemplo de um grafo linear.

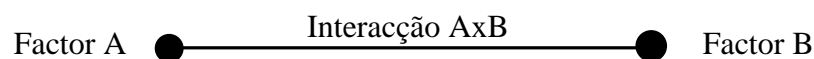


Figura 2.13: Grafo Linear (*Adaptado de Peace (1993)*)

Nos grafos lineares, cada ponto representa uma coluna na matriz ortogonal, à qual um factor pode ser atribuído. A linha que liga os pontos, representa uma interacção entre os dois factores representados pelos pontos. A experiência mais eficiente em termos económicos é aquela em que os factores cuja alteração de níveis é mais morosa e dispendiosa, são alterados menos vezes. Assim, estes factores devem ser colocados na coluna mais à esquerda da matriz ortogonal, onde alterações dos níveis dos factores são menos frequentes entre experiências.

Depois de desenhado o grafo linear necessário, este é comparado com os grafos padrão, e altera-se o grafo inicial de acordo com o grafo padrão correspondente. De seguida atribuem-se os factores e as interacções.

Quando se utilizam factores de ruído, estes são colocados numa “matriz exterior”, depois das colunas correspondentes aos factores de controlo, como se pode ver na tabela 2.7. A matriz de factores de controlo é conhecida por “matriz interior”. O objectivo da introdução de factores de ruído é conseguir um processo ou produto, robusto ao ruído. A matriz exterior tenta reproduzir as condições de ruído potencial, na qual o processo ou produto funciona. A inclusão destes

factores apenas requer a introdução dos factores de ruído mais importantes. Assim, ao contrário da matriz interior, a matriz exterior é mais pequena, sendo na generalidade dos casos constituída por um ou dois factores, a dois níveis (Peace, 1993).

## **2.4.2 Análise de Dados**

Para proceder à análise dos dados, Taguchi considera dois tipos de estudo: respostas médias e razão sinal-ruído. Segundo Peace (1993), a primeira análise adequa-se mais um desenho que não considere factores de ruído e cuja característica da qualidade seja do tipo contínuo, também conhecida por ANOM (*Analysis of Means*).

O objectivo desta análise consiste em identificar os efeitos dos factores que afectam de forma significativa a resposta média, e determinar a combinação de factores e interacções que produzem o melhor resultado.

O primeiro passo consiste em calcular as médias das respostas para cada nível de cada factor e interacção. O impacto relativo dos factores é determinado quer por análise de uma tabela onde constam as médias dos níveis dos factores, ou por análise gráfica. Analisando a amplitude entre os níveis dos factores, é possível identificar qual o factor com maior amplitude, e consequentemente com o maior efeito. A partir do factor com maior amplitude, compara-se o efeito desse factor com o efeitos dos outros factores, e verifica-se se existe mais algum factor significativo. Quando os efeitos mais fortes são determinados e os melhores níveis seleccionados, calcula-se o valor esperado e procede-se à realização de uma experiência de confirmação (experiência que considera a melhor combinação de níveis dos factores significativos). Os resultados obtidos nessa experiência são então comparados com os resultados previstos calculados. O sucesso do desenho de experiências é confirmado se os valores obtidos na experiência de confirmação forem semelhantes aos resultados previstos (Peace, 1993).

Este tipo de análise não considera a evidência estatística, podendo esta ser obtida recorrendo a uma análise de variância, onde os efeitos dos factores significativos são identificados considerando um nível de significância  $\alpha$ .

A utilização da razão sinal-ruído permite identificar os factores que afectam a variação, ao contrário das respostas médias, que permitem identificar os factores que afectam a média. Taguchi criou uma metodologia para transformar os dados, a partir de experiências repetidas (quer seja por repetição ou replicação), que é uma medida da variabilidade. A transformação

dos dados é feita pela razão Sinal-Ruído (S/N). A razão sinal-ruído consolida várias repetições (ou pelo menos duas), num valor que reflecte a variação presente. Foram desenvolvidas várias expressões que permitem a transformação dos dados numa razão sinal-ruído, dependendo do tipo de característica da qualidade, sendo as mais conhecidas as seguintes: Menor-é-melhor, Nominal-é-melhor e Maior-é-melhor (Ross, 1988).

- Menor-é-melhor (Tipo S)

Um problema do tipo menor-é-melhor, geralmente tem as seguintes características: a característica da qualidade é contínua e não negativa; o valor que se pretende obter na resposta é zero; o objectivo é minimizar a média e a variância em simultâneo (Fowlkes e Creveling, 1995). Este tipo de problema utiliza a seguinte equação na transformação dos dados:

$$(S/N)_i = -10 \log \times \left[ \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n y_{ij}^2 \right] \quad (2.69)$$

onde

- $(S/N)_i$  é a razão sinal-ruído da experiência  $i = 1, 2, \dots, N$ , em decibéis (dB);
- $y_{ij}$  é a  $j$ -ésima observação da experiência  $i$ ;
- $n$  é o número de observações por experiência.

- Nominal-é-melhor (Tipo N)

Neste tipo de característica da qualidade, as respostas são do tipo contínuo e não negativas, e vão de zero até infinito. Este tipo de problema tem um valor objectivo diferente de zero e a variância é zero quando a média é zero (Fowlkes e Creveling, 1995). A equação seguinte é utilizada para determinar a razão sinal-ruído deste tipo (Pereira e Requeijo, 2008):

$$(S/N)_i = 10 \times \log \left[ \frac{\bar{Y}_i^2}{S_i^2} - \frac{1}{n} \right] \quad (2.70)$$

onde

- $(S/N)_i$  é a razão sinal-ruído da experiência  $i = 1, 2, \dots, N$ , em decibéis (dB);
- $\bar{Y}_i^2$  é a média amostral da experiência  $i$ ;
- $S_i^2$  é a variância amostral da experiência  $i$ ;

- $n$  é o número de observações em cada experiência.

Se o número de observações for igual em todas as experiências, então a equação seguinte pode ser utilizada no cálculo da razão sinal-ruído:

$$(S/N)_i = 20 \times \log \left[ \frac{\bar{Y}_i}{S_i} \right] \quad (2.71)$$

- **Maior-é-melhor (Tipo L):** As seguintes características distinguem uma característica da qualidade do tipo maior-é-melhor, dos restantes tipos: os valores da resposta são contínuos e não negativos, de zero até infinito; o valor que se pretende atingir é infinito ou maior número possível; é o oposto do tipo menor-é-melhor (Fowlkes e Creveling, 1995). A equação seguinte é utilizada no cálculo da razão sinal-ruído:

$$(S/N)_i = -10 \times \log \left[ \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{1}{y_{ij}^2} \right] \quad (2.72)$$

onde

- $(S/N)_i$  é a razão sinal-ruído da experiência  $i = 1, 2, \dots, N$ , em decibéis (dB);
- $y_{ij}$  é a  $j$ -ésima observação da experiência  $i$ ;
- $n$  é o número de observações em cada experiência.

Depois da análise de dados, com a razão sinal-ruído como resposta, e identificados os melhores níveis, Taguchi sugere a realização de experiências de confirmação. Calcula-se o intervalo de confiança para o valor esperado, utilizando os melhores níveis e compara-se o valor obtido nas experiências de confirmação com o valor calculado. Assim, Taguchi não faz qualquer verificação dos pressupostos da análise de variância, sendo por isso alvo de críticas. Fowlkes e Creveling (1995) sugere que o desenho de experiências clássico tem uma maior preocupação com a correcção estatística do desenho de experiências e do modelo resultante, do que com a solução em termos de engenharia. O facto de se conseguir retirar conclusões de forma mais rápida e mais simples, faz com que os métodos de Taguchi sejam utilizados cada vez mais pelas empresas.

### 2.4.3 Tratamento de Dados

Como é indicado na figura 2.12, para além da análise à média das respostas, também é feita a análise de variância à razão sinal-ruído. A análise das respostas médias é aplicada tanto à

media das respostas como à razão sinal-ruído. No entanto, a análise de variância permite obter resultados com mais fiabilidade, quando se trata da identificação dos factores significativos. Assim, a ANOVA vai ser utilizada para identificar os factores que reduzem significativamente a variabilidade.

À semelhança do que foi feito no estudo R&R, para a análise de variância é necessário calcular a soma dos quadrados dos factores e do erro.

A soma dos quadrados da variação total é dada pela equação seguinte (Fowlkes e Creveling, 1995):

$$SS_T = \sum_{i=1}^N (S/N_i - \overline{S/N})^2 \quad (2.73)$$

onde

- $N$  é o número de experiências,  $i = 1, 2, \dots, N$ ;
- $S/N_i$  é a razão sinal-ruído da experiência  $i$ ;
- $\overline{S/N}$  é a média das razões sinal-ruído das  $N$  experiências.

A variação total tem  $N - 1$  graus de liberdade.

A soma dos quadrados de um factor A é obtida utilizando a seguinte equação:

$$SS_A = n_1 \times (\overline{S/N}_{A_1} - \overline{S/N})^2 + n_2 \times (\overline{S/N}_{A_2} - \overline{S/N})^2 + \dots + n_a \times (\overline{S/N}_{A_a} - \overline{S/N})^2 \quad (2.74)$$

onde:

- $a$  representa o número de níveis do factor A;
- $n_a$  representa o número de experiências realizadas com o factor A no nível  $a$ ;
- $\overline{S/N}_{A_a}$  representa a média das razões sinal-ruído do factor A no nível  $a$ .

O factor A tem  $a - 1$  graus de liberdade.

A soma dos quadrados do erro calcula-se pela seguinte equação, quando a matriz é não saturada:

$$SS_{erro} = SS_T - (\sum SS \text{ dos factores}) \quad (2.75)$$

Os graus de liberdade do erro são obtidos da mesma forma que a soma dos quadrados, subtraindo os graus de liberdade dos factores aos graus de liberdade totais.

Por vezes todos os graus de liberdade são utilizados para os factores de controlo, o que permite retirar o máximo de informação da matriz ortogonal (Fowlkes e Creveling, 1995). Neste caso, diz-se que a matriz é saturada e é necessário fazer o *pooling* dos factores com menor contribuição para a razão sinal-ruído global. A soma dos quadrados desses factores passa a pertencer ao erro, e a análise de variância prossegue da mesma forma, até se obter a ANOVA condensada, onde todos os factores são significativos.

Calcula-se também o quadrado médio dos factores, neste caso para um factor A,  $MS_A$ , a partir da seguinte equação:

$$MS_A = \frac{SS_A}{g.l._A} \quad (2.76)$$

A significância de um factor é avaliada a partir da comparação entre o quadrado médio do factor e a variância residual ( $MS_{erro}$ ), pela seguinte equação (Pereira e Requeijo, 2008):

$$F_0 = \frac{MS_A}{MS_{erro}} \quad (2.77)$$

O valor obtido é então comparado com o valor de  $F_{crítico}$ , para os graus de liberdade do factor e os graus de liberdade do erro. Taguchi utiliza a percentagem de contribuição de um factor, definida por:

$$\rho_A = \frac{SS_A - (g.l._A) \times MS_{erro}}{SS_T} \times 100 \quad (2.78)$$

A percentagem de contribuição do erro é obtida pela diferença entre 100% e a soma das percentagens de contribuição dos factores.

**Polinómios Ortogonais** A soma dos quadrados dos factores pode ser decomposta em fontes de variação mais pequenas, quando em condições experimentais específicas. Se o factor em análise é do tipo contínuo, com incrementos iguais entre níveis e com o mesmo número de observações por nível, então é possível fazer uma decomposição polinomial. Dependendo do número de níveis os efeitos polinomiais podem ser do tipo: 2 níveis - linear; 3 níveis - quadrático; 4 níveis - cúbico (Ross, 1988).

A figura 2.14 representa o exemplo de um factor A com três níveis, onde no caso do factor ter uma componente de variação linear, os valores da resposta seguem uma recta, enquanto que se tiver uma componente de variação quadrática, os valores da resposta seguem uma parábola.

O número de efeitos polinomiais que podem ser estimados é igual a  $k - 1$ , onde  $k$  é o número de níveis do factor. Um factor com dois níveis apenas pode ter efeito linear e um factor com

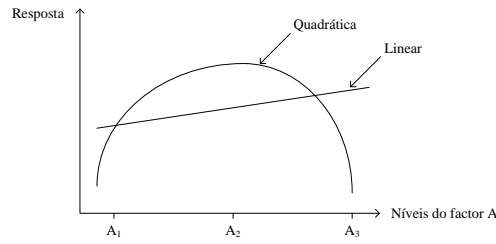


Figura 2.14: Componentes de variação linear e quadrática (*Adaptado de Ross (1988)*)

três níveis pode ter efeitos lineares e quadráticos.

Os polinómios ortogonais de Chebyshev utilizam o conceito de contraste e contrastes ortogonais. Segundo Pereira e Requeijo (2008), um contraste é uma função linear dos valores da resposta, onde a soma dos coeficientes da função é nula, tendo em consideração que os coeficientes não são todos nulos. Assim, considere-se os valores da resposta  $Y, y_1, y_2, \dots, y_n$ . A combinação linear:

$$c_1 y_1 + c_2 y_2 + \dots + c_n y_n \quad (2.79)$$

é um contraste se  $c_1 + c_2 + \dots + c_n = 0$ , com pelo menos um coeficiente diferente de zero.

Dois contraste são ortogonais quando a soma do produto dos coeficientes, de duas combinações lineares diferentes, é zero.

Como já foi referido, a soma dos quadrados de um factor pode ser decomposta em  $k - 1$  componentes de variação, com um grau de liberdade cada uma. A variação de cada componente é obtida pela seguinte equação:

$$SS_{Componente\ v} = \frac{\left( \sum_{i=1}^k c_{iv} \times Y_i \right)^2}{n \sum_{i=1}^k c_{iv}^2} \quad (2.80)$$

onde,

- $c_{iv}$  é o coeficiente dos contrastes ortogonais para cada nível  $i$  do factor, para a componente de variação  $v$  (linear  $v = 1$ , quadrática  $v = 2$ , cúbica  $v = 3$ );
- $n$  é o número de observações por cada nível  $i$  do factor;
- $Y_i$  representa a soma das  $n$  observações para cada nível  $i$  do factor.

Os coeficientes  $c_{iv}$  dos polinómios ortogonais estão na tabela B.1, no anexo B. A análise de variância processa-se da mesma forma utilizando a soma dos quadrados a partir da equação

(2.80). Depois de se identificarem os factores significativos, e os melhores níveis dos factores, calcula-se o intervalo de confiança para o valor previsto da resposta. Segundo Ross (1988), o intervalo de confiança para a média é obtido a partir da seguinte equação:

$$I.C. = \hat{\mu} \pm \sqrt{F_{\alpha;1;g.l.MSE} \times MSE \times \left( \frac{1}{n_{efectivo}} + \frac{1}{c} \right)} \quad (2.81)$$

onde

- $MSE$  representa a variação do erro (quadrado médio do erro);
- $\hat{\mu}$  representa o valor esperado para a resposta;
- $n_{efectivo}$  representa o número efectivo de replicações;
- $c$  representa o número de experiências de confirmação realizadas.

O valor esperado da resposta  $\hat{\mu}$  é obtido da mesma forma que para o desenho de experiências clássico, somando a média das respostas, com a diferença entre a média dos valores da resposta para o melhor nível de um factor significativo e a média das respostas.

Por exemplo: considere-se um desenho de experiências com três factores, A, B e C, com dois níveis cada; verificou-se que os factores que afectam significativamente a média são B, C e AB; os melhores níveis dos factores são  $A_1B_2C_2$ . Assim, para o exemplo, o valor esperador é obtido da seguinte forma:

$$\hat{\mu} = \bar{Y} + (\bar{B}_2 - \bar{Y}) + (\bar{C}_2 - \bar{Y}) + (\bar{A_1B_2} - \bar{A_1} - \bar{B_2} + \bar{Y})$$

O número efectivo de replicações é obtido pela equação:

$$n_{efectivo} = \frac{N}{1 + g.l.factores\ significativos} \quad (2.82)$$

onde  $N$  representa o número de experiências. O mesmo procedimento é aplicado ao valor esperado para a razão sinal-ruído, tendo no entanto em consideração que se utilizam os factores que afectam significativamente a razão sinal-ruído.

## 2.4.4 Estudo de Características Dinâmicas

No caso das características do tipo menor-é-melhor, maior-é-melhor e nominal-é-melhor, considerou-se um sistema composto por um sinal e uma resposta que podia ser afectada por ruído. O objectivo era maximizar a força do sinal, minimizando o ruído em simultâneo.



O método dinâmico, quando aplicado a um desenho de experiências, permite otimizar o sistema em torno de uma função e não um número. Ou seja, permite otimizar o sistema sobre uma gama de valores e ao mesmo tempo encontrar um parâmetro independente, para ajustar a resposta (Fowlkes e Creveling, 1995). As características dinâmicas são as características da qualidade de um sistema que variam de forma dinâmica, quando se altera o sinal de entrada (Wu et al., 2005).

Para um sistema sinal-resposta, a característica da qualidade é a relação entre  $y$  e o factor de sinal  $M$ , que pode ser modelado pela seguinte expressão matemática:

$$Y = \beta(M) \quad (2.83)$$

onde  $M$  é o sinal de entrada,  $Y$  é a resposta e  $\beta$  é o declive da recta da resposta.

Comparando a equação (2.83) com os resultados que se obtêm, segundo Peace (1993) é necessário analisar o impacto dos factores sobre a relação entre o sinal e a resposta, tendo em consideração três critérios:

- Sensibilidade;
- Linearidade;
- Variabilidade.

A análise de sensibilidade permite quantificar as alterações na resposta com base nas alterações do sinal de entrada. A sensibilidade reflecte-se no declive da recta que representa a relação entre o sinal e a resposta. Tendo em consideração a sensibilidade, o melhor factor é aquele que contribui para um maior declive, ou seja, maior sensibilidade.

A linearidade, no caso das características dinâmicas, tem em consideração a relação directamente proporcional entre a resposta e o sinal de entrada. O objectivo de seleccionar níveis dos factores que produzam uma boa linearidade é simplificar a relação entre a resposta e o sinal de entrada. Assim, é mais fácil compreender a relação que existe e fazer os ajustes necessários ao sinal de entrada.

A variabilidade da resposta nas características dinâmicas tem em consideração não só a variabilidade em torno de um valor objectivo, mas também a variabilidade ao longo da recta da resposta. Assim, é necessário seleccionar factores que produzam os resultados mais próximos do resultado esperado para um determinado sinal de entrada, mas que também produzam esses

resultados para os restantes sinais de entrada. Os níveis dos factores seleccionados devem ter em consideração: mínimo de variabilidade perante alterações do sinal de entrada e robustez ao ruído (Peace, 1993). O planeamento das experiências decorre da mesma forma que para o caso dos métodos de Taguchi para características estáticas, onde apenas o tipo de característica é diferente. No caso de uma característica dinâmica, o desenho de experiências terá uma estrutura semelhante ao exemplo da tabela 2.8, para um desenho com uma matriz ortogonal  $L_9$  e com factores de ruído.

Tabela 2.8: Matriz Ortogonal  $L_9$ , Característica Dinâmica com factores de ruído

					Sinal e Factores de Ruído								
Experiências	Factores Controláveis				M <sub>1</sub>		M <sub>2</sub>		M <sub>3</sub>		M <sub>4</sub>		S/N
	A	B	C	D	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	
1	1	1	1	1	y <sub>111</sub>	y <sub>112</sub>	y <sub>121</sub>	y <sub>122</sub>	y <sub>131</sub>	y <sub>132</sub>	y <sub>141</sub>	y <sub>142</sub>	S/N <sub>1</sub>
2	1	2	2	2	y <sub>211</sub>	y <sub>212</sub>	y <sub>221</sub>	y <sub>222</sub>	y <sub>231</sub>	y <sub>232</sub>	y <sub>241</sub>	y <sub>242</sub>	S/N <sub>2</sub>
3	1	3	3	3	y <sub>311</sub>	y <sub>312</sub>	y <sub>321</sub>	y <sub>322</sub>	y <sub>331</sub>	y <sub>332</sub>	y <sub>341</sub>	y <sub>342</sub>	S/N <sub>3</sub>
4	2	1	2	3	y <sub>411</sub>	y <sub>412</sub>	y <sub>421</sub>	y <sub>422</sub>	y <sub>431</sub>	y <sub>432</sub>	y <sub>441</sub>	y <sub>442</sub>	S/N <sub>4</sub>
5	2	2	3	1	y <sub>511</sub>	y <sub>512</sub>	y <sub>521</sub>	y <sub>522</sub>	y <sub>531</sub>	y <sub>532</sub>	y <sub>541</sub>	y <sub>542</sub>	S/N <sub>5</sub>
6	2	3	1	2	y <sub>611</sub>	y <sub>612</sub>	y <sub>621</sub>	y <sub>622</sub>	y <sub>631</sub>	y <sub>632</sub>	y <sub>641</sub>	y <sub>642</sub>	S/N <sub>6</sub>
7	3	1	3	2	y <sub>711</sub>	y <sub>712</sub>	y <sub>721</sub>	y <sub>722</sub>	y <sub>731</sub>	y <sub>732</sub>	y <sub>741</sub>	y <sub>742</sub>	S/N <sub>7</sub>
8	3	2	1	3	y <sub>811</sub>	y <sub>812</sub>	y <sub>821</sub>	y <sub>822</sub>	y <sub>831</sub>	y <sub>832</sub>	y <sub>841</sub>	y <sub>842</sub>	S/N <sub>8</sub>
9	3	3	2	1	y <sub>911</sub>	y <sub>912</sub>	y <sub>921</sub>	y <sub>922</sub>	y <sub>931</sub>	y <sub>932</sub>	y <sub>941</sub>	y <sub>942</sub>	S/N <sub>9</sub>

Dependendo das características dos valores do sinal de entrada e da resposta, a razão sinal-ruído pode ser determinada de diferentes formas. Considere-se três tipo de equações: equação proporcional no ponto zero; equação proporcional num ponto de referência e equação linear (Peace, 1993).

- Equação Proporcional no ponto zero

Quando a relação entre o factor de sinal e a resposta é tal que a recta da resposta passa na origem, a utilização da equação proporcional no ponto zero é adequada. Ou seja, quando se utiliza esta equação assume-se que quando o factor de sinal é zero, a resposta resultante é zero.

- Equação Proporcional num ponto de referência

Este caso aplica-se a um desenho onde se sabe que a recta que descreve a relação entre o sinal de entrada e a resposta não passa pela origem, ou não se espera que passe na origem. Esta equação é especialmente indicada para valores do sinal de entrada muito distantes entre si, ou onde os valores do sinal de entrada estão longe de zero.

- **Equação Linear**

Esta equação pode ser utilizada nas situações onde a equação proporcional no ponto zero ou num ponto de referência não se aplica. Por exemplo, esta equação é adequada numa situação em que os valores do sinal estão muito próximo entre si, e a recta da resposta não intersecta a origem do gráfico.

### **Equação Proporcional no ponto zero**

O cálculo da razão sinal-ruído é diferente para os três tipos de equações. A equação (2.83), é a equação de uma situação ideal, que pode ser representada pelo gráfico da figura 2.15.

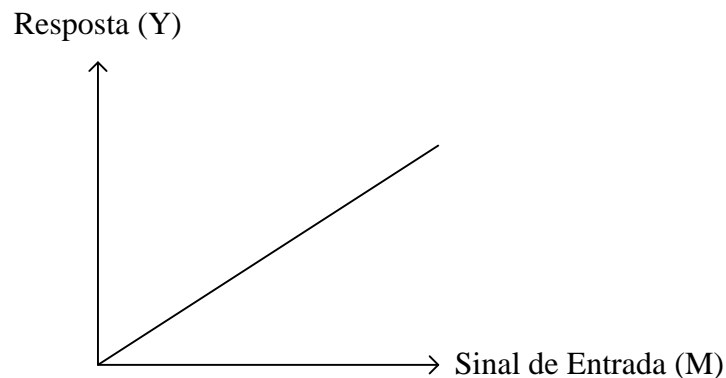


Figura 2.15: Função do Sistema Ideal -  $y = \beta M$  (*Adaptado de Tzeng e Chiu (2003)*)

No entanto, a equação seguinte é mais realista, uma vez que tem em consideração a variação existente:

$$y_{ij} = \beta M_i + e_{ij} \quad (2.84)$$

onde

- $i = 1, 2, \dots, k$ , em que  $k$  é o número de níveis do factor de sinal;
- $j = 1, 2, \dots, r_o$ , em que  $r_o$  é o número de observações por cada nível do factor de sinal;
- $e_{ij}$  corresponde a ruído branco.

Numa situação real a equação (2.84), pode ser representada pela figura 2.16.

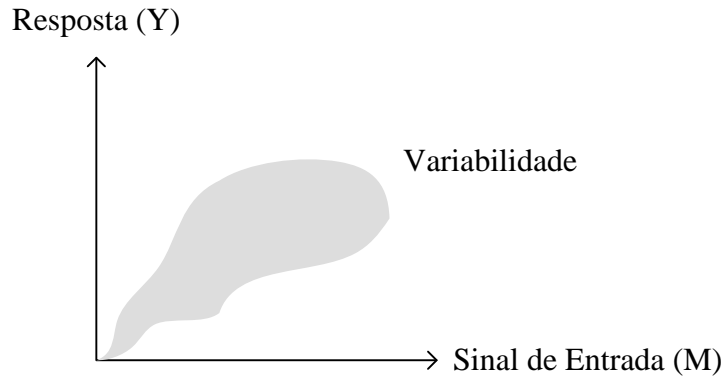


Figura 2.16: Função do Sistema Real -  $y_{ij} = \beta M_i + e_{ij}$  (Adaptado de Tzeng e Chiu (2003))

A razão sinal-ruído é calculada para todas as experiências do desenho e neste caso é obtida a partir da seguinte equação:

$$S/N = 10 \log \left( \frac{1}{r} \times \frac{S_\beta - V_e}{V_e} \right) \quad (2.85)$$

Na equação (2.85),  $r$  é determinado a partir da seguinte equação:

$$r = r_o \sum_{i=1}^k M_i^2 \quad (2.86)$$

A soma dos quadrados total é obtida pela equação:

$$SS_T = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{r_o} y_{ij}^2 \quad (2.87)$$

A variação provocada pelo efeito linear é obtida pela seguinte equação:

$$SS_\beta = \frac{\left( \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{r_o} M_i y_{ij} \right)^2}{r} \quad (2.88)$$

E a variação associada ao erro e à não linearidade calcula-se utilizando a equação:

$$SS_e = SS_T - SS_\beta \quad (2.89)$$

Assim, a variância do erro é obtida pela seguinte equação:

$$V_e = \frac{1}{kr_o - 1} \times SS_e \quad (2.90)$$

Por fim, o declive  $\beta$ , da equação (2.84), obtém-se pela equação:

$$\beta = \frac{1}{r} \times \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{r_o} M_i y_{ij} \quad (2.91)$$

### Equação proporcional num ponto de referência

Neste caso a equação ideal é obtida pela equação:

$$y - \bar{y}_s = \beta(M - M_s) \quad (2.92)$$

onde  $M_s$  representa o ponto de referência e  $\bar{y}_s$  representa a média dos dados para o ponto de referência. O cálculo da razão sinal-ruído utiliza a mesma equação do caso anterior, (2.85). No entanto, as variáveis da equação são calculadas de forma diferente. A média dos dados para o ponto de referência, calculada para cada experiência, é determinada pela equação:

$$\bar{y}_s = \frac{\sum_{j=1}^{r_o} y_j}{r_o} \quad (2.93)$$

A soma dos quadrados total é obtida pela equação:

$$SS_T = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{r_o} (y_{ij} - \bar{y}_s)^2 \quad (2.94)$$

E a variação provocada pelo efeito linear obtém-se pela equação:

$$SS_\beta = \frac{\left( \sum_{i=1}^k y_i (M_i - M_s) \right)^2}{r} \quad (2.95)$$

onde  $y_i$  é calculado a partir da equação:

$$y_k = \sum_{j=1}^{r_o} (y_j - \bar{y}_s) \quad (2.96)$$

À semelhança do caso em que a equação é proporcional no ponto zero, a variação associada ao erro e à não linearidade calcula-se utilizando a equação (2.89) e a variância do erro pela equação (2.90). Por fim, o declive da recta  $\beta$  é obtido pela equação:

$$\beta = \frac{1}{r} \times \sum_{i=1}^k y_i (M_i - M_s) \quad (2.97)$$

A razão sinal-ruído e o declive da recta, são calculados para todas as experiências do desenho de experiências, como já foi referido anteriormente. O tratamento de dados é feito da mesma forma que para o caso do sinal estático, com a análise das respostas médias e com a análise de variância com polinómios ortogonais para a razão sinal-ruído e para o declive  $\beta$ . Identificados os factores significativos e os melhores níveis dos factores, calcula-se o valor esperado da razão sinal-ruído e o intervalo de confiança para as experiências de confirmação, como foi descrito para o caso dos métodos de Taguchi considerando características estáticas.



# 3

## Metodologia de Investigação

### 3.1 Introdução

No início deste capítulo apresenta-se o método de cromatografia utilizado, bem como os compostos a serem separados. De seguida, apresentam-se as condições de recolha dos dados para o estudo R&R e os respectivos dados. Posteriormente, explica-se o planeamento das experiências utilizadas nos métodos de Taguchi, com a selecção da característica da qualidade, dos factores de controlo e dos respectivos níveis. Finalmente, apresentam-se os dados recolhidos para os métodos de Taguchi e os potenciais problemas da metodologia.

### 3.2 Estratégia de Investigação

#### 3.2.1 Cromatografia

Pretendia separar-se os compostos conhecidos de uma cola, sem que os picos destes se sobrepussem, compostos esses denominados por:

- 2,6-toluenodiisocianato - 2.6-TDI
- 4,4'-difenilmetanodiisocianato - 4.4'-MDI
- 2,4-toluenodiisocianato - 2.4-TDI
- Hexametenodiisocianato - HDI
- Ciclohexilisocianato - Ciclohexil

- Naftaleno 1,5-diisocianato - NDI
- 2,4-toluenodiisocianato dímero - Dímero
- Fenilisocianato - Fenil

Utilizar-se-ão as abreviaturas mencionadas no decorrer do trabalho. Os compostos referidos são isocianatos, compostos tóxicos que podem estar presentes em plásticos e outros materiais, que em contacto com alimentos, podem migrar os mesmos.

O processo de separação foi feito em UPLC<sup>TM</sup> com um detector de fluorescência, num sistema Waters ACQUITY UPLC<sup>TM</sup>, com uma coluna ACQUITY UPLC<sup>TM</sup> BEH C18 (1,7 $\mu$ m; 2,1  $\times$  150mm). Estes compostos são geralmente separados em HPLC com um detector de fluorescência. Foi necessário otimizar o método em UPLC<sup>TM</sup>, uma vez que não existe uma coluna compatível de HPLC para UPLC<sup>TM</sup>, que cumpra os requisitos da norma existente. Tendo em consideração que a especificidade da coluna é diferente, as restantes condições de separação (solvente, fluxo e temperatura) foram modificados. Utilizou-se o método de fase reversa na separação, com utilização de um padrão interno, o isocianato 1-naftilisocianato, denominado daqui em diante por PI.

As separações foram realizadas com padrões dos compostos, uma vez que se desconheciam os tempos de retenção dos compostos, para o método utilizado. Fez-se variar as condições de separação em termos de temperatura, fluxo e solvente, de acordo com o desenho de experiências. A separação dos compostos foi realizada de forma independente, uma vez que inicialmente os picos dos diferentes compostos estavam sobrepostos, e não era possível identificar os compostos. Depois de se encontrar o método que separa os compostos já será possível fazer a separação da mistura de todos os padrões em conjunto, que representa a cola em estudo.

As amostras foram preparadas sempre pelo mesmo operador, nas mesmas condições ambientais. A separação foi conseguida por uma eluição isocrática, sendo a fase móvel composta por acetonitrilo (ACN), água e trietilamina (TEA), onde se variou as proporções de ACN e de água, bem como a percentagem de TEA.

Foi necessário utilizar um derivatizante, para que fosse possível detectar os isocianatos em fluorescência. Utilizou-se como reagente de derivatização o 9-(metilaminometil)antraceno.

O esquema da figura 3.1, representa o processo de separação, depois de as amostras e o solvente já estarem preparados:



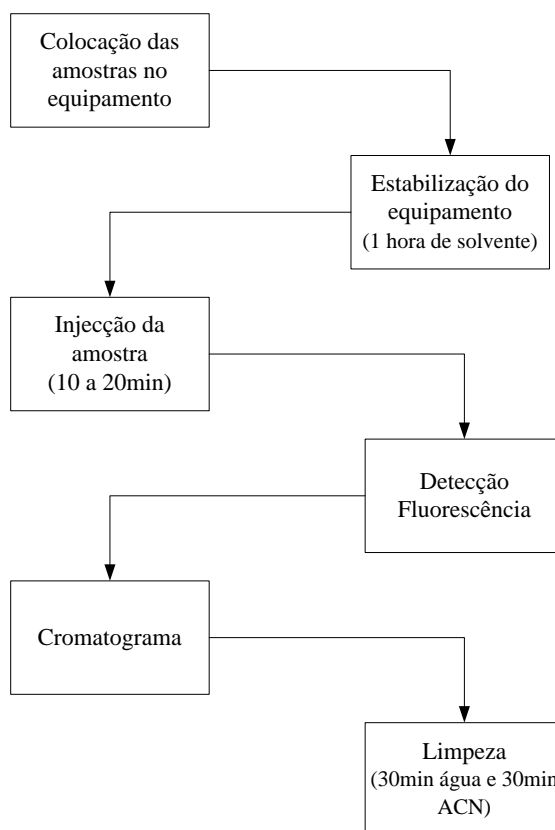


Figura 3.1: Esquema Separação dos Compostos

### 3.2.2 Estudo R&R

Para o estudo R&R realizaram-se experiências para os nove isocianatos, mantendo as condições de utilização do equipamento constantes, de acordo com a tabela seguinte:

Tabela 3.1: Condições Equipamento Estudo R&R

<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
20/80	1 %	40°C	0,60mL/min

As condições utilizadas foram seleccionadas por ser conhecido, *à priori*, que nestas condições os cromatogramas apresentavam picos que se diferenciavam facilmente das interferências.

Para as condições descritas, realizaram-se três replicações (a mesma experiência em tempos diferentes) e duas repetições (a mesma experiência num curto intervalo de tempo). As experiências analisaram os nove isocianatos a duas concentrações: 3ppm e 9ppm.

A tabela 3.2 esquematiza as experiências que o equipamento realizou.

Tabela 3.2: Experiências Estudo R&amp;R

3ppm	2.6-TDI		4.4'-MDI		2.4-TDI		HDI		Ciclo Hexil		NDI		Dímero		Fenil		PI	
R1	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2
R2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2
R3	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2
9ppm	2.6-TDI		4.4'-MDI		2.4-TDI		HDI		Ciclo Hexil		NDI		Dímero		Fenil		PI	
R1	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2
R2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2
R3	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2	r1	r2

Para os dados recolhidos aplicou-se o método da média e amplitude, com a construção de cartas de amplitudes e de médias e com a análise numérica, aplicou-se o método da análise de variância, para determinar se a interacção entre experiência e operador era significativa (modelo não aditivo), e para o caso em que a interacção não era significativa (modelo aditivo), utilizou-se o método da análise de variância com cadeias hierárquicas. Para o caso do método da média e amplitude, e para o método da análise de variância, agruparam-se os dados para o tempo de retenção das concentrações 3ppm e 9ppm. É possível fazê-lo uma vez que se sabe que, em cromatografia, o tempo de retenção das substâncias não depende da concentração da substância. No entanto, para o método da análise de variância com cadeias hierárquicas, a análise dos dados teve em consideração que estes eram provenientes de concentrações diferentes. A figura 3.2 esquematiza o procedimento utilizado na análise dos dados recolhidos.

A utilização dos dois métodos, média e amplitude e análise de variância, irá permitir comparar resultados e verificar se as conclusões entre os dois métodos são semelhantes.

Calcularam-se os coeficientes de correlação parcial entre a área, o tempo de retenção e a largura do pico, para verificar se o comportamento das grandezas se relacionava de alguma forma. Utilizaram-se os dados obtidos para o estudo R&R.

### 3.2.3 Métodos de Taguchi com Características Dinâmicas

Aplicou-se a metodologia de Taguchi para características dinâmicas à área do pico dos isocianatos, com o objectivo de encontrar a melhor combinação de níveis de factores que permitissem reduzir a variabilidade da área medida. Fez-se o planeamento das experiências, identificando-se

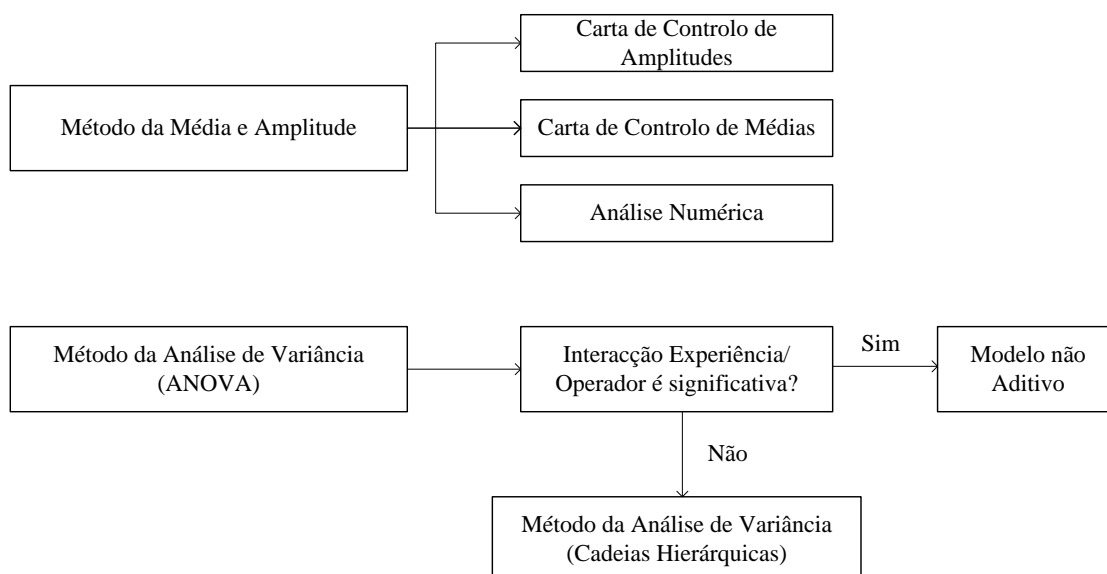


Figura 3.2: Procedimento Análise de Dados Estudo R&R

a característica da qualidade, os factores de controlo, os níveis do factores e o sinal de entrada.

A característica da qualidade já referida é a área do pico, sendo esta uma variável contínua. A área do pico tem um comportamento dinâmico quando se altera a concentração do isocianato em estudo, que é injectado na coluna do equipamento - quanto maior a concentração, maior a área do pico. Também se sabe que esta característica toma o valor zero quando o sinal de entrada é zero, logo no cálculo da razão sinal-ruído utilizar-se-à a equação proporcional no ponto zero. A figura 3.3 apresenta a área do pico no caso do isocianato Fenil, onde é possível visualizar o comportamento da característica dinâmica.

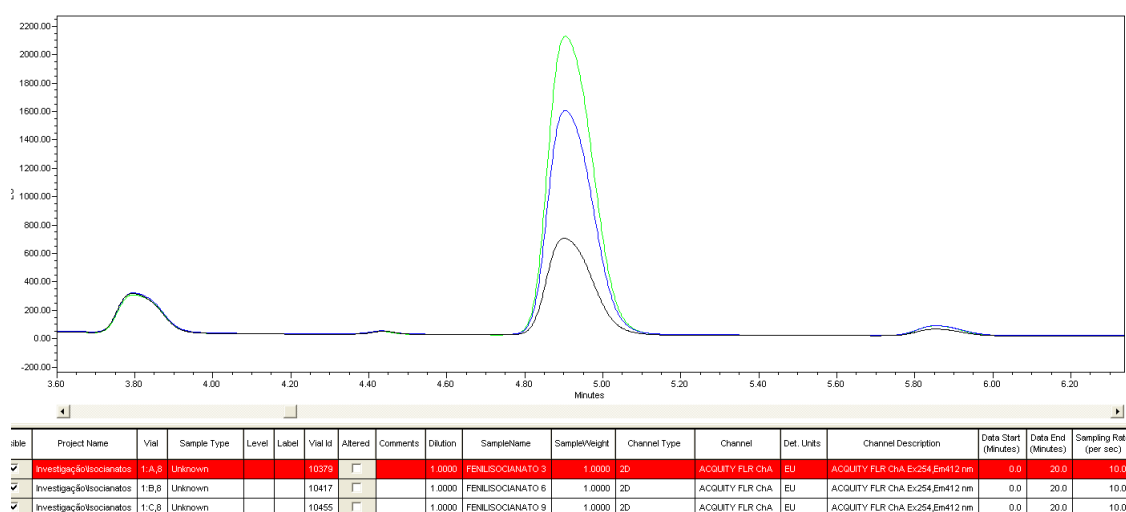


Figura 3.3: Comportamento da característica dinâmica

Seleccionou-se a concentração da amostra como o sinal de entrada. Dentro do contexto

da utilização deste método de separação dos isocianatos, fora do laboratório, sabe-se que a concentração dos isocianatos nas rolhas, não será inferior a 3ppm (3 partes por milhão), nem será superior a 9ppm (9 partes por milhão). Assim, concluiu-se que o estudo da característica da qualidade seria aplicado a uma amplitude de concentrações de  $[3;9]$  ppm. O sinal de entrada teria três níveis, considerando os extremos do intervalo e o meio, tabela 3.3.

Tabela 3.3: Nível do Sinal de Entrada: Concentração

Nível	Concentração
1	3ppm
2	6ppm
3	9ppm

Analisando as condições de realização das experiências, não se identificaram factores de ruído. A temperatura no laboratório e condições de humidade mantiveram-se constantes. O manuseamento dos viais e preparação das amostras e dos solventes, foi feita nas mesmas condições e pelo mesmo operador.

Na identificação dos factores de controlo, considerou-se a experiência do operador do equipamento, e seleccionaram-se quatro factores, variáveis contínuas: *Proporção do Solvente*, *%TEA* (percentagem de Trietilamina em água, no solvente), *Temperatura* e *Velocidade do Fluxo*. Assim, no caso em estudo o sistema de medição pode ser representado pelo esquema da figura 3.4.

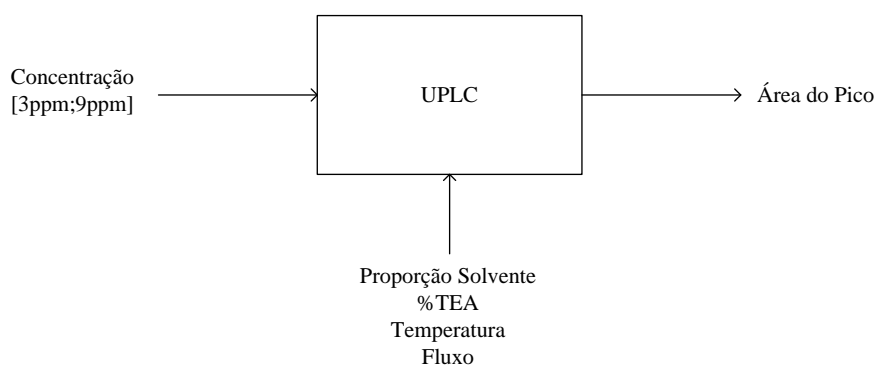


Figura 3.4: Sistema de Medição em Estudo

O factor *Proporção do Solvente* indica a proporção utilizada de ACN e água. Identificaram-se três níveis (tabela 3.4).

O nível 1 da tabela 3.4, por não ter sido utilizado anteriormente pelo operador, foi testado

Tabela 3.4: Níveis do Factor: *Proporção do Solvente*

Nível	%H <sub>2</sub> O / %ACN
1	10/90
2	20/80
3	30/70

com a realização de uma experiência, replicadas duas vezes, para os nove isocianatos. A %TEA estava a 3%, a temperatura estava a 40°C e o fluxo estava a 0,45mL/min. Nestas condições, verificou-se que para 2,4-TDI, NDI, Fenil e PI, o pico não era identificável, uma vez que possivelmente estariam a sair no início do cromatograma, ou seja, para esse nível do solvente, os compostos revelaram ter muito pouca afinidade com a coluna. O resultado desta experiência permitiu concluir que a quantidade de água utilizada no solvente, influencia o tempo de retenção dos compostos.

Foi necessário reajustar os níveis do factor, diminuindo a percentagem de Acetonitrilo (Kadav e Vora, 2008).

Os novos níveis do factor *Proporção do Solvente* estão indicados na tabela 3.5.

Tabela 3.5: Níveis Actualizados do Factor: *Proporção do Solvente*

Nível	%H <sub>2</sub> O / %ACN
1	40/60
2	20/80
3	30/70

O factor %TEA quantifica a percentagem de Trietilamina em água, utilizada no solvente, que pode tornar o solvente mais ou menos “forte”.

Os níveis do factor %TEA, identificados de acordo com a experiência do operador, encontram-se na tabela 3.6.

Tabela 3.6: Níveis do Factor: %TEA

Nível	%TEA
1	0
2	3
3	5

Nas experiências realizadas anteriormente, o operador não utilizou %TEA de 0%. Assim, foi

necessário realizar algumas experiências para verificar se se obtiam resultados para esse nível. A proporção do solvente estava a 20/80 (nível 2), a temperatura estava a 40°C e o fluxo estava a 0,45mL/min. Nestas condições verificou-se que os isocianatos não eram identificáveis nos cromatogramas, pelo que se concluiu que este nível do factor não se adequava à experiência, e que a Trietilamina desempenha um papel fundamental no método.

Utilizou-se uma percentagem de Trietilamina de 1%, nas restantes experiências, e os níveis actualizados do factor encontram-se na tabela 3.7.

Tabela 3.7: Níveis Actualizados do Factor: %TEA

Nível	%TEA
1	1
2	3
3	5

Para o factor *Temperatura*, de acordo com a experiência do operador, seleccionaram-se três níveis, tabela 3.8.

Tabela 3.8: Níveis do Factor: *Temperatura*

Nível	<i>Temperatura</i>
1	30°
2	40°
3	50°

Uma vez que os níveis do factor *Temperatura*, já tinham sido utilizados anteriormente, não foi necessário realizar experiências de confirmação.

Para o factor *Fluxo* também se seleccionaram três níveis, de acordo com a tabela 3.9.

Tabela 3.9: Níveis do Factor: *Fluxo*

Nível	<i>Fluxo</i>
1	0,30mL/min
2	0,45mL/min
3	0,60mL/min

À semelhança do factor *Temperatura*, os níveis do *Fluxo* seleccionados também eram conhecidos, pelo que não foi necessário realizar experiências de confirmação.

Para as variáveis independentes identificadas não se esperam interações, e assim sendo não se irão incluir interações no planeamento.

Como foi referido na revisão da literatura, para a selecção da matriz ortogonal mais eficiente é necessário calcular o número total de graus de liberdade necessários. Assim, considerando que se seleccionaram quatro factores com três níveis cada, obteve-se:

$$\text{número de g.l. total} = 4 \times (3 - 1) = 8 \text{ g.l.}$$

A matriz ortogonal com oito graus de liberdade, e três níveis por factor, é a matriz  $L_9$ , como se apresenta na tabela 3.10.

Tabela 3.10: Matriz Ortogonal  $L_9$

Experiência	Proporção Solvente	%TEA	Temperatura	Fluxo
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Sabendo à partida que cada experiência demora em média 15 minutos, 1h para estabilização do equipamento e 1h para a respectiva limpeza, o número de repetições e réplicas a realizar foi condicionado pelo tempo que demoraria a realizar todas as experiências. Assim, repetiram-se as experiências apenas duas vezes e replicaram-se as experiências três vezes, por ordem aleatória, para todos os isocianatos. A tabela 3.11, esquematiza os dados a recolher para cada isocianato, com a representação das duas replicações, das três réplicas e dos três sinais de entrada.

Aplicou-se a mesma ordem das experiências a todos os isocianatos, tendo novamente em consideração que se se aplicasse uma ordem de experiências por isocianato, o tempo necessário para a conclusão das experiências aumentaria significativamente. Desta forma, a mesma combinação de factores foi aplicada aos nove isocianatos, pela mesma ordem. Os três níveis do sinal de entrada também foram analisados em simultâneo, seguindo a mesma ordem. A ordem aleatória das experiências utilizada encontra-se na tabela 3.12.

Tabela 3.11: Recolha de Dados: Área do Pico

Experiência	3ppm						6ppm						9ppm					
	R1		R2		R3		R1		R2		R3		R1		R2		R3	
1	y <sub>111</sub>	y <sub>112</sub>	y <sub>121</sub>	y <sub>122</sub>	y <sub>131</sub>	y <sub>132</sub>	y <sub>111</sub>	y <sub>112</sub>	y <sub>121</sub>	y <sub>122</sub>	y <sub>131</sub>	y <sub>132</sub>	y <sub>111</sub>	y <sub>112</sub>	y <sub>121</sub>	y <sub>122</sub>	y <sub>131</sub>	y <sub>132</sub>
2	y <sub>211</sub>	y <sub>212</sub>	y <sub>221</sub>	y <sub>222</sub>	y <sub>231</sub>	y <sub>232</sub>	y <sub>211</sub>	y <sub>212</sub>	y <sub>221</sub>	y <sub>222</sub>	y <sub>231</sub>	y <sub>232</sub>	y <sub>211</sub>	y <sub>212</sub>	y <sub>221</sub>	y <sub>222</sub>	y <sub>231</sub>	y <sub>232</sub>
3	y <sub>311</sub>	y <sub>312</sub>	y <sub>321</sub>	y <sub>322</sub>	y <sub>331</sub>	y <sub>332</sub>	y <sub>311</sub>	y <sub>312</sub>	y <sub>321</sub>	y <sub>322</sub>	y <sub>331</sub>	y <sub>332</sub>	y <sub>311</sub>	y <sub>312</sub>	y <sub>321</sub>	y <sub>322</sub>	y <sub>331</sub>	y <sub>332</sub>
4	y <sub>411</sub>	y <sub>412</sub>	y <sub>421</sub>	y <sub>422</sub>	y <sub>431</sub>	y <sub>432</sub>	y <sub>411</sub>	y <sub>412</sub>	y <sub>421</sub>	y <sub>422</sub>	y <sub>431</sub>	y <sub>432</sub>	y <sub>411</sub>	y <sub>412</sub>	y <sub>421</sub>	y <sub>422</sub>	y <sub>431</sub>	y <sub>432</sub>
5	y <sub>511</sub>	y <sub>512</sub>	y <sub>521</sub>	y <sub>522</sub>	y <sub>531</sub>	y <sub>532</sub>	y <sub>511</sub>	y <sub>512</sub>	y <sub>521</sub>	y <sub>522</sub>	y <sub>531</sub>	y <sub>532</sub>	y <sub>511</sub>	y <sub>512</sub>	y <sub>521</sub>	y <sub>522</sub>	y <sub>531</sub>	y <sub>532</sub>
6	y <sub>611</sub>	y <sub>612</sub>	y <sub>621</sub>	y <sub>622</sub>	y <sub>631</sub>	y <sub>632</sub>	y <sub>611</sub>	y <sub>612</sub>	y <sub>621</sub>	y <sub>622</sub>	y <sub>631</sub>	y <sub>632</sub>	y <sub>611</sub>	y <sub>612</sub>	y <sub>621</sub>	y <sub>622</sub>	y <sub>631</sub>	y <sub>632</sub>
7	y <sub>711</sub>	y <sub>712</sub>	y <sub>721</sub>	y <sub>722</sub>	y <sub>731</sub>	y <sub>732</sub>	y <sub>711</sub>	y <sub>712</sub>	y <sub>721</sub>	y <sub>722</sub>	y <sub>731</sub>	y <sub>732</sub>	y <sub>711</sub>	y <sub>712</sub>	y <sub>721</sub>	y <sub>722</sub>	y <sub>731</sub>	y <sub>732</sub>
8	y <sub>811</sub>	y <sub>812</sub>	y <sub>821</sub>	y <sub>822</sub>	y <sub>831</sub>	y <sub>832</sub>	y <sub>811</sub>	y <sub>812</sub>	y <sub>821</sub>	y <sub>822</sub>	y <sub>831</sub>	y <sub>832</sub>	y <sub>811</sub>	y <sub>812</sub>	y <sub>821</sub>	y <sub>822</sub>	y <sub>831</sub>	y <sub>832</sub>
9	y <sub>911</sub>	y <sub>912</sub>	y <sub>921</sub>	y <sub>922</sub>	y <sub>931</sub>	y <sub>932</sub>	y <sub>911</sub>	y <sub>912</sub>	y <sub>921</sub>	y <sub>922</sub>	y <sub>931</sub>	y <sub>932</sub>	y <sub>911</sub>	y <sub>912</sub>	y <sub>921</sub>	y <sub>922</sub>	y <sub>931</sub>	y <sub>932</sub>

Por exemplo, na tabela 3.12,  $y_{22}$  representa a segunda réplica da experiência número 2 da tabela 3.10.

Aos dados recolhidos aplicaram-se cartas de controlo de amplitudes, para verificar se existiam causas especiais de variação.

Calculou-se a razão sinal-ruído e o declive da recta linear, e aplicou-se a análise das respostas médias e análise de variância com polinómios ortogonais.

Identificaram-se os factores significativos bem como os melhores níveis dos factores para os nove isocianatos. Realizaram-se experiências de confirmação cujos resultados se compararam com os intervalos de confiança calculados.

### 3.2.4 Métodos de Taguchi com Características Estáticas

Utilizando a metodologia desenvolvida nos métodos de Taguchi dinâmicos, analisar-se-à a resolução de dois picos adjacentes. A resolução de dois picos adjacentes, não se obtém directamente, mas sim utilizando a equação (2.6), que relaciona a distância entre os tempo de retenção,  $tr$ , com a largura média dos picos,  $tw$ .

Analisar-se-ão os dados recolhidos do tempo de retenção e da largura do pico, para apenas um sinal, neste caso 9ppm - ou seja, um problema estático. Os resultados obtidos por não dependerem da concentração, poderão ser aplicados a outras concentrações, e obter picos igualmente separados. A resposta em análise é a resolução, que não é obtida directamente, mas sim através de um cálculo indirecto, e que se pretende maximizar. Quanto maior for a resolução dos picos, maior a sua separação, e consequentemente melhores leituras. Uma vez que se utilizarão



Ordem	Experiência	Proporção Solvente	%TEA	Temperatura	Fluxo
1	y22	1	2	2	2
2	y13	1	1	1	1
3	y31	1	3	3	3
4	y33	1	3	3	3
5	y11	1	1	1	1
6	y12	1	1	1	1
7	y23	1	2	2	2
8	y21	1	2	2	2
9	y32	1	3	3	3
10	y63	2	3	1	2
11	y62	2	3	1	2
12	y42	2	1	2	3
13	y43	2	1	2	3
14	y52	2	2	3	1
15	y41	2	1	2	3
16	y51	2	2	3	1
17	y61	2	3	1	2
18	y53	2	2	3	1
19	y82	3	2	1	3
20	y91	3	3	2	1
21	y73	3	1	3	2
22	y83	3	2	1	3
23	y81	3	2	1	3
24	y71	3	1	3	2
25	y92	3	3	2	1
26	y72	3	1	3	2
27	y93	3	3	2	1

Tabela 3.12: Ordem Aleatória das Experiências: Área do Pico

os dados obtidos nos métodos de Taguchi dinâmicos, o problema estático terá origem numa matriz ortogonal  $L_9$ , onde não se identificaram factores de ruído, nem interacções.

Uma boa resolução é aquela que é superior a 1,5, ou seja, pretende-se obter experiências em que para todos os picos  $R_s \geq 1,5$ .

Uma vez que se pretende maximizar a resposta, o objectivo irá centrar-se num problema do tipo Maior-é-melhor. Aplicar-se-à a análise de respostas médias, à média e à razão sinal-ruído, e a análise de variância, com utilização de polinómios ortogonais, à razão sinal-ruído. Estas análises irão permitir identificar os factores significativos, e os melhores níveis dos factores. Com esses dados será possível calcular o intervalo de confiança do valor esperado, para as

experiências de confirmação, e validar os resultados.

Este estudo irá permitir identificar a melhor combinação de factores que permite separar os picos correspondentes aos isocianatos.

O cálculo da resolução envolve a identificação da ordem de saída dos isocianatos (para que se possa saber quais os picos que são adjacentes). Dependendo das condições da experiência, a ordem de saída não é a mesma. Assim, o primeiro passo é a identificação da ordem de saída dos isocianatos, para cada experiência.

Fez-se uma análise à razão sinal-ruído para cada dois picos adjacentes, e consequentemente uma análise de respostas médias e uma análise de variância. Ou seja, cada dois picos adjacentes terão um método de separação, com factores significativos e os seus melhores níveis. Uma vez que existem 9 isocianatos, identificar-se-ão 8 métodos, os quais se pretende aglomerar no menor número de métodos possíveis. Os métodos identificados serão aplicados à mistura de todos os componentes, ou seja, à cola, e será possível identificar correctamente, os isocianatos, e a respectiva área.

Taguchi não verifica os pressupostos da análise de variância, pelo que se repetirá a análise da resolução considerando um desenho de experiências clássico, e onde se verificarão esses mesmos pressupostos.

Por fim, os resultados do método de Taguchi estático e do desenho clássico serão comparados, de forma a identificar diferenças significativas.

Realizar-se-ão experiências de confirmação, cujos resultados serão comparados com os intervalos de confiança calculados, de forma a validar os resultados.

## **3.3 Recolha de Dados**

### **3.3.1 Estudo R&R**

Participaram no estudo três operadores, que recolheram os dados relativos às experiências da tabela 3.2, de forma aleatória:

- Réplica 2 (R2) para todos os isocianatos, recolhendo a repetição r2 imediatamente a seguir a r1;
- Réplica 3 (R3) para todos os isocianatos, recolhendo a repetição r2 imediatamente a seguir

a r1;

- Réplica 1 (R1) para todos os isocianatos, recolhendo a repetição r2 imediatamente a seguir a r1.

Os operadores não tiveram acesso aos dados dos outros operadores, de forma a que não fossem influenciados pelos dados dos mesmos. A recolha dos dados é realizada a partir do software que faz a gestão das experiências realizadas no equipamento. O operador selecciona a experiência que pretende visualizar, abre o cromatograma correspondente, identifica o pico e selecciona o início e o fim do pico. O software calcula automaticamente a área correspondente, determina o comprimento da base do pico e o tempo a que corresponde o ponto mais alto do pico, ou seja, o tempo de retenção. O tempo de retenção identifica o tempo de separação do isocianato. A figura 3.5 esquematiza o processo de recolha dos dados.

Para este estudo de repetibilidade e reprodutibilidade irá analisar-se o tempo de retenção, uma vez que para a utilização futura deste método de separação, é a variável que identifica o isocianato. Assim, é importante conhecer a variabilidade associada ao sistema de medição e descobrir se o operador desempenha uma parte importante nessa variabilidade. No anexo C encontra-se a folha de registo de dados utilizada pelos operadores.

A tabela 3.13 apresenta os dados recolhidos relativamente ao isocianato 2.6-TDI.

Os dados recolhidos para os restantes isocianatos encontram-se no anexo D.

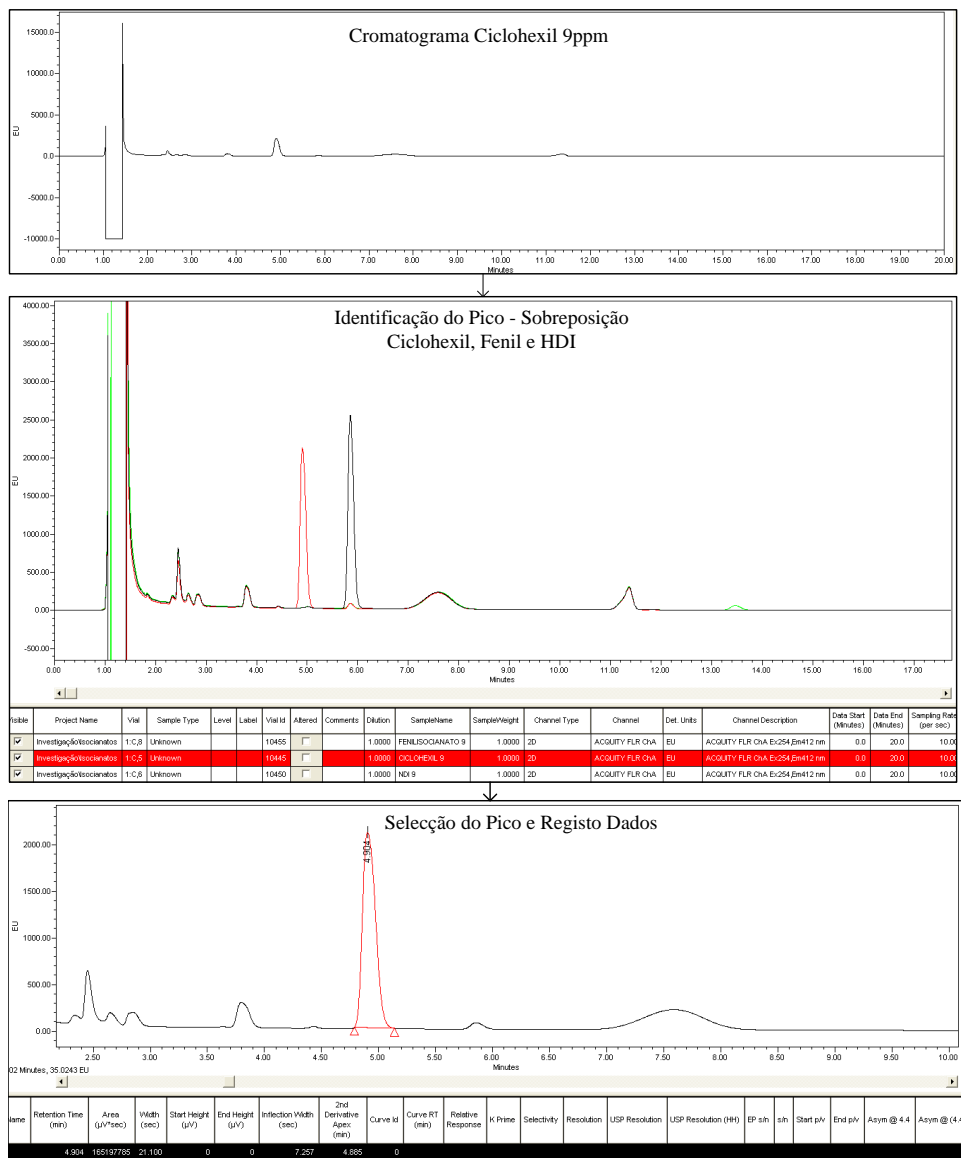


Figura 3.5: Processo Recolha Dados

Tabela 3.13: Dados Estudo R&R 2.6-TDI

TR	Experiência	Concentração	Operador	Repetição	Medição
2.6-TDI	1	3ppm	1	1	1,789
	1	3ppm	1	2	1,790
	1	3ppm	2	1	1,790
	1	3ppm	2	2	1,790
	1	3ppm	3	1	1,790
	1	3ppm	3	2	1,790
	2	3ppm	1	1	1,792
	2	3ppm	1	2	1,792
	2	3ppm	2	1	1,792
	2	3ppm	2	2	1,793
	2	3ppm	3	1	1,792
	2	3ppm	3	2	1,792
	3	3ppm	1	1	1,791
	3	3ppm	1	2	1,789
	3	3ppm	2	1	1,790
	3	3ppm	2	2	1,789
	3	3ppm	3	1	1,790
	3	3ppm	3	2	1,789
	4	9ppm	1	1	1,791
	4	9ppm	1	2	1,792
	4	9ppm	2	1	1,791
	4	9ppm	2	2	1,790
	4	9ppm	3	1	1,791
	4	9ppm	3	2	1,789
	5	9ppm	1	1	1,791
	5	9ppm	1	2	1,789
	5	9ppm	2	1	1,790
	5	9ppm	2	2	1,790
	5	9ppm	3	1	1,790
	5	9ppm	3	2	1,790
	6	9ppm	1	1	1,788
	6	9ppm	1	2	1,787
	6	9ppm	2	1	1,788
	6	9ppm	2	2	1,787
	6	9ppm	3	1	1,788
	6	9ppm	3	2	1,787

### 3.3.2 Métodos de Taguchi com Características Dinâmicas

As experiências foram realizadas de acordo com a ordem apresenta na tabela 3.12, mantendo o tempo de corrida igual para todos os isocianatos, excepto para o Dímero. No decorrer das experiências verificou-se que os picos do isocianato Dímero não apareciam no cromatograma. Como se sabia à partida que o Dímero apareceria mais perto do fim da corrida, concluiu-se que seria necessário aumentar o tempo de corrida, mais concretamente o tempo de separação, que passou a ser de 20 minutos.

As experiências foram sendo realizadas ao longo de sete meses, uma vez que o equipamento sofreu algumas avarias no decorrer do estudo.

O mesmo operador preparou as amostras e o equipamento para a realização das experiências.

A recolha dos dados processou-se da mesma forma que para o estudo R&R, figura 3.5, recolhendo não só a área do pico, mas também o tempo de retenção e a largura do pico, que são identificadas pelo software simultaneamente. Nas tabelas 3.14 e 3.15, encontram-se os dados recolhidos para a área do isocianato 2.6-TDI.

Os valores apresentados estão em  $V \times sec$ , com a nomenclatura utilizada na tabela 3.12. O software apresenta os dados em  $\mu V \times sec$ , no entanto para facilitar a apresentação dos resultados, os dados foram multiplicados por  $1 \times 10^{-6}$ .

Os resultados obtidos para os restantes isocianatos encontram-se no anexo F.

Tabela 3.14: Dados Área 2.6-TDI de 3ppm e 6ppm

(a) Área 3ppm ( $V \times sec$ )

3ppm								
R1			R2			R3		
y11	0,1592	0,1473	y12	0,1467	0,1478	y13	0,1533	0,1482
y21	40,80	41,30	y22	40,96	41,00	y23	42,97	42,61
y31	14,88	14,95	y32	14,89	14,93	y33	14,85	14,98
y41	20,60	20,05	y42	22,66	22,55	y43	21,64	21,28
y51	36,89	36,79	y52	37,19	37,53	y53	37,90	37,89
y61	27,21	27,02	y62	27,10	27,30	y63	27,36	27,37
y71	21,80	21,85	y72	20,65	20,32	y73	23,46	23,50
y81	15,97	15,94	y82	17,92	17,75	y83	16,59	16,69
y91	33,00	32,59	y92	32,58	32,71	y93	31,98	31,94

(b) Área 6ppm ( $V \times sec$ )

6ppm								
R1			R2			R3		
y11	0,2675	0,2688	y12	0,2708	0,2839	y13	0,2736	0,2724
y21	63,77	63,89	y22	63,61	63,53	y23	66,92	66,42
y31	28,16	28,10	y32	28,30	28,63	y33	28,65	29,13
y41	36,55	36,46	y42	38,43	38,57	y43	39,69	39,14
y51	70,71	70,13	y52	70,81	71,14	y53	71,58	71,70
y61	51,26	51,35	y62	51,26	51,56	y63	51,39	51,29
y71	40,70	40,88	y72	40,97	40,70	y73	40,69	40,69
y81	30,54	30,90	y82	32,96	33,44	y83	31,74	31,39
y91	60,41	60,15	y92	60,95	60,80	y93	60,00	59,48

Tabela 3.15: Dados Área 2.6-TDI de 9ppm

Área a 9ppm ( $V \times sec$ )								
R1			R2			R3		
y11	0,5019	0,5007	y12	0,5421	0,5303	y13	0,5268	0,5262
y21	104,7	104,5	y22	105,2	104,6	y23	104,4	104,2
y31	52,38	52,66	y32	52,11	52,25	y33	51,80	52,31
y41	70,82	70,72	y42	71,00	71,14	y43	70,42	70,39
y51	129,5	129,6	y52	130,0	130,3	y53	130,9	130,5
y61	93,15	93,73	y62	93,17	93,24	y63	92,65	92,80
y71	76,57	76,55	y72	76,09	75,95	y73	76,75	76,87
y81	58,24	58,05	y82	61,01	61,25	y83	58,37	59,02
y91	111,3	111,5	y92	114,0	113,8	y93	111,5	111,3

### 3.3.3 Métodos de Taguchi com Características Estáticas

Como já foi referido anteriormente, a recolha dos dados para a análise da resolução foi realizada em simultâneo com a recolha dos dados para a análise da área do pico. Assim, mantiveram-se as condições descritas anteriormente, ou seja, duas repetições e três réplicas, realizadas pelo mesmo operador, de forma aleatória.

Considerando o exemplo do isocianato 2.6-TDI, a tabela 3.16, apresenta os dados obtidos para esse isocianato, relativamente ao tempo de retenção e à largura do pico.

Tabela 3.16: Tempo de Retenção e Largura do Pico - 2.6-TDI

(a) Tempo de Retenção - $t_r$ em minutos									(b) Largura do Pico - $t_w$ em segundos								
R1			R2			R3			R1			R2			R3		
	TR1	TR2		TR1	TR2		TR1	TR2		TW1	TW2		TW1	TW2		TW1	TW2
y11	3,614	3,614	y12	3,620	3,620	y13	3,620	3,621	y11	12,00	11,00	y12	11,60	11,30	y13	11,30	11,80
y21	7,154	7,154	y22	7,151	7,151	y23	7,151	7,152	y21	26,80	26,50	y22	26,70	25,00	y23	27,80	26,50
y31	4,245	4,244	y32	4,242	4,240	y33	4,239	4,238	y31	17,20	18,80	y32	17,50	18,20	y33	17,80	18,30
y41	1,788	1,787	y42	1,791	1,790	y43	1,790	1,790	y41	10,20	10,90	y42	8,900	9,100	y43	11,70	12,10
y51	2,896	2,897	y52	2,894	2,893	y53	2,898	2,898	y51	15,90	15,50	y52	17,50	18,00	y53	19,10	18,40
y61	2,121	2,121	y62	2,122	2,121	y63	2,121	2,122	y61	11,90	12,30	y62	13,50	13,70	y63	12,80	13,50
y71	2,972	2,973	y72	2,975	2,976	y73	2,972	2,971	y71	14,30	14,60	y72	14,90	15,20	y73	17,40	18,60
y81	2,679	2,678	y82	2,675	2,674	y83	2,678	2,680	y81	12,10	12,50	y82	12,40	12,60	y83	12,40	13,10
y91	4,052	4,053	y92	4,049	4,050	y93	4,050	4,048	y91	18,20	18,10	y92	19,40	18,60	y93	17,30	16,30

Os dados obtidos para os restantes isocianatos, encontram-se no anexo H.



### 3.4 Potenciais Problemas

Relativamente ao estudo R&R, a recolha de poucas experiências, quando comparando com os estudos de repetibilidade e reprodutibilidade comuns, pode originar resultados que não representam as condições de funcionamento do sistema de medição. O número de experiências recolhido esteve sempre dependente do tempo de realização das experiências e dos recursos disponíveis. Simultaneamente, optou-se por analisar o tempo de retenção, já que era a variável da qual se dispunha de mais dados (provenientes dos três níveis do sinal). Sabe-se, no entanto, que a área apresenta uma maior variabilidade entre operadores, estando também dependente da experiência do operador.

Alguns níveis dos factores seleccionados, não tinham sido utilizados posteriormente, tendo havido necessidade de experimentar esses níveis antes do início da realização das experiências do planeamento. Como não se estudaram todas as combinações desses níveis, surgiram alguns problemas no decorrer do planeamento, como já foi referido anteriormente, nomeadamente a nível da %TEA e da *Proporção do Solvente*. Estas situações atrasaram o desenvolvimento das experiências.

Uma vez que existem nove isocianatos, aos quais se pretende reduzir a variabilidade da área, identificar-se-ão possivelmente 9 combinações de factores diferentes. Sabendo que se pretende encontrar o menor número de métodos de separação dos compostos, os resultados do método de Taguchi dinâmico, não serão aplicados directamente na separação dos compostos, mas sim indirectamente. As combinações de factores encontradas irão permitir melhorar a qualidade dos picos, em termos da variabilidade da área, mas não irão contribuir para a quantificação dos isocianatos. Estes resultados irão ter especial importância na realização das rectas de calibração.

No método de Taguchi estático, sabe-se que a ordem dos picos se altera dependendo das condições de separação utilizadas. Esta alteração na ordem, vai dificultar a identificação dos picos que cada método identificado irá separar. Caso um determinado método corresponda a uma experiência conhecida, é possível saber em concreto, quais os isocianatos que o método separa correctamente. No caso em que o método não foi utilizado no desenho de experiências, a identificação dos isocianatos que o método pode separar, será feita com aproximação às experiências conhecidas, sem que seja possível confirmar os resultados. Porém, a realização de experiências de confirmação, irá permitir descobrir se os métodos encontrados são eficientes.



# 4

## Resultados Obtidos

### 4.1 Introdução

Neste capítulo apresenta-se o resultado da análise aos dados recolhidos. Inicialmente, avalia-se o desempenho do equipamento, apresentando o processo de análise envolvido. Em seguida, utilizando o método de Taguchi para características dinâmicas, determina-se a melhor combinação de níveis de factores, para cada isocianato, que permite reduzir a variabilidade da área do pico. Por fim, aplicando o método de Taguchi para características estáticas, seleccionam-se os métodos de separação, que permitem melhorar a resolução de dois picos adjacentes. Adicionalmente, verificam-se os pressupostos da análise de variância. Os resultados obtidos pelos métodos de Taguchi são validados pela realização de experiências de confirmação.

### 4.2 Estudo R&R

#### 4.2.1 Análise Gráfica

Como foi descrito no Capítulo 3, e seguindo a metodologia da figura 3.2, aplicou-se inicialmente o método gráfico que consiste na construção de cartas de controlo amplitudes e cartas de controlo de médias.

Construiu-se a carta de controlo de amplitudes para o isocianato 2.6-TDI (figura 4.1), de forma a verificar se existiam causas especiais de variação. Os cálculos que deram origem à carta de amplitudes foram realizados de acordo com o que foi descrito no capítulo 2, e encontram-se no anexo E.

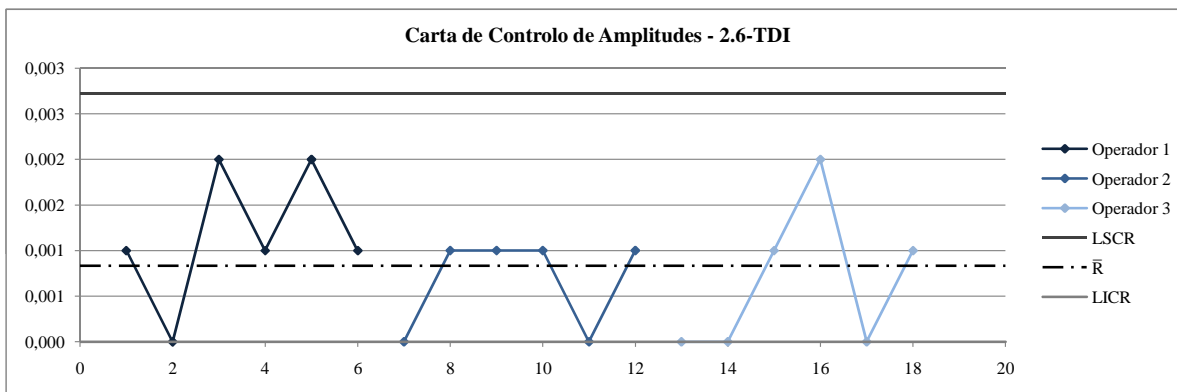


Figura 4.1: Carta Controle de Amplitudes: 2.6-TDI

Analisando a figura 4.1, verifica-se que todos os pontos estão dentro dos limites de controle,  $LIC_R$  e  $LSC_R$ , não existindo por isso causas especiais de variação. Na análise aos restantes isocianatos verificou-se que também não existiam causas especiais de variação na carta de controlo de amplitudes.

Na figura 4.2 encontra-se a carta de controlo de médias para o isocianato 2.6-TDI. As restantes cartas de controlo, bem como os cálculos que estiveram na origem da construção da carta, encontram-se no anexo E.

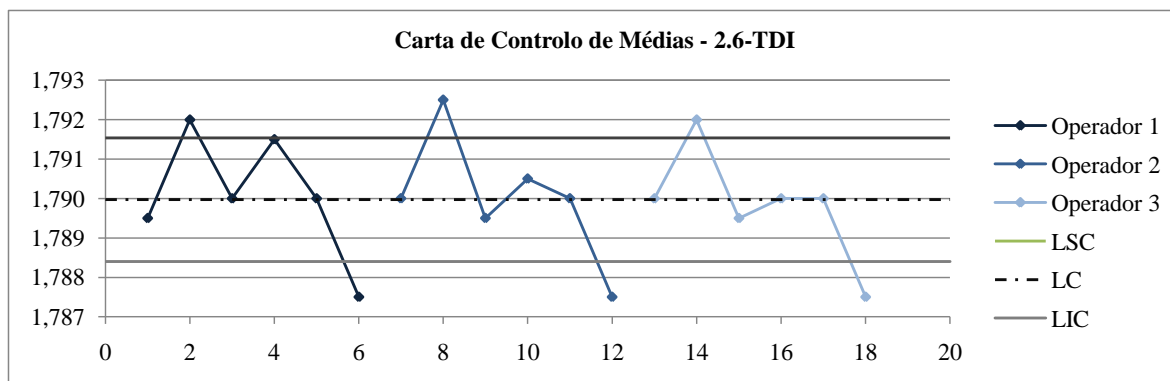


Figura 4.2: Carta Controle de Médias: 2.6-TDI

Analisando a figura 4.2, verifica-se que menos de metade dos pontos encontram-se fora dos limites de controlo, ou seja, o sistema de medição poderá não conseguir detectar variação entre experiências, no caso do isocianato 2.6-TDI. Em 18 pontos, apenas 6 pontos se encontram fora dos limites de controlo. O mesmo se verifica para os restantes isocianatos, à excepção do isocianato Dímero. Uma vez que mudar para um equipamento com mais resolução não era uma possibilidade, continuou-se o estudo R&R nas mesmas condições.

## 4.2.2 Análise Numérica

Depois da análise gráfica, e tendo concluído que não existiam causas especiais de variação, iniciou-se o estudo de repetibilidade e reprodutibilidade, para determinar a variabilidade associada ao sistema de medição. Exemplificam-se os cálculos realizados utilizando os dados do isocianato 2.6-TDI.

- Repetibilidade

Calculou-se o desvio padrão estimado para a repetibilidade, pela equação (2.15), recorrendo aos valores obtidos nos cálculos dos limites de controlo, no anexo E. Para isso, calculou-se  $g$ :

$$g = \text{número de experiências} \times \text{número de operadores} = 6 \times 3 = 18 \quad (4.1)$$

Como  $g > 16$ , recorreu-se à tabela de constantes para cartas tradicionais de variáveis para obter o valor de  $d_2$ . Uma vez que se recolheram duas amostras para cada experiência (duas repetições), então  $d_2 = 1,128$ . Assim, o desvio padrão estimado para a repetibilidade, é dado por:

$$\hat{\sigma}_{VE} = \frac{8,333 \times 10^{-4}}{1,128} = 7,389 \times 10^{-4}$$

Considerando 99% da dispersão total, a repetibilidade é dada por:

$$VE = 5,15 \times 7,389 \times 10^{-4} = 3,805 \times 10^{-4}$$

Aplicou-se o mesmo procedimento aos restantes isocianatos, e os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.1.

- Reprodutibilidade

O desvio padrão da reprodutibilidade é dado pela equação (2.18), onde  $R_{VO}$  é obtido pela equação (2.19). No caso do isocianato 2.6-TDI, e recorrendo à tabela E.1 no anexo E, verifica-se que:

$$\bar{X}_{Operador1} = 1,79008$$

$$\bar{X}_{Operador2} = 1,79000$$

$$\bar{X}_{Operador3} = 1,78983$$

Assim, calculou-se  $R_{VO}$ :

$$R_{VO} = 1,79008 - 1,78983 = 2,500 \times 10^{-4}$$

Determinou-se  $d_2^*$ , sabendo que  $g = 1$  e  $M = 3$  (3 operadores) e recorrendo à tabela do anexo A,  $d_2^* = 1,91$ . Assim, o desvio padrão da reprodutibilidade, calculado pela equação (2.18) é dado por:

$$\hat{\sigma}_{VO} = \frac{2,5 \times 10^{-4}}{1,910} = 1,309 \times 10^{-4}$$

E a reprodutibilidade, considerando uma dispersão de 99% é dada pela equação (2.20):

$$VO = 5,15 \times 1,309 \times 10^{-4} = 6,741 \times 10^{-4}$$

Calculou-se a reprodutibilidade ajustada, uma vez que a reprodutibilidade calculada incluía a variação provocada pelo equipamento. A reprodutibilidade ajustada é dada pela equação (2.21):

$$\begin{aligned} \text{Reprodutibilidade Ajustada} &= \sqrt{[5,15 \times 1,309 \times 10^{-4}]^2 - \left[ \frac{(5,15 \times 7,389 \times 10^{-4})^2}{6 \times 2} \right]} \\ &= \sqrt{4,544 \times 10^{-7} - 1,207 \times 10^{-6}} \end{aligned}$$

onde  $n$  representa o número de experiências, logo  $n = 6$ , e  $r$  representa o número de repetições, logo  $r = 2$ . O cálculo da raiz quadrada de um número negativo não se aplica ao estudo em questão. Nesta situação, considera-se para os restantes cálculos do estudo R&R, que a reprodutibilidade é zero,  $VO = 0$ , e por consequência, o desvio padrão da reprodutibilidade também é zero,  $\sigma_{VO} = 0$ . O mesmo procedimento foi utilizado para o cálculo da reprodutibilidade dos restantes isocianatos.

- Repetibilidade e Reprodutibilidade (R&R)

Calculou-se a variação do processo associado ao sistema de medição, utilizando a equação (2.23):

$$\begin{aligned} R\&R &= \sqrt{[5,15 \times 0,0000]^2 + [5,15 \times 7,389 \times 10^{-4}]^2} \\ &= 0,003805 \end{aligned}$$

E o desvio padrão da variação do processo associado ao sistema de medição é obtido pela equação (2.24):

$$\hat{\sigma}_{R\&R} = \frac{0,003805}{5,15} = 7,389 \times 10^{-4}$$

- Variação entre experiências

Calculou-se o desvio padrão estimado para a variação entre experiências, pela equação (2.25), onde  $R_{Exp}$  é obtido pela equação (2.26). A partir da tabela E.1 do anexo E, considerando a média dos valores dos três operadores para cada experiência do isocianato 2.6-TDI, sabe-se que:

$$\bar{X}_{Experiência\ 1} = 1,78983$$

$$\bar{X}_{Experiência\ 2} = 1,79217$$

$$\bar{X}_{Experiência\ 3} = 1,78967$$

$$\bar{X}_{Experiência\ 4} = 1,79067$$

$$\bar{X}_{Experiência\ 5} = 1,79000$$

$$\bar{X}_{Experiência\ 6} = 1,78750$$

Assim,

$$R_{Exp} = 1,79217 - 1,78750 = 0,004670$$

Considerando que  $d_2^* = 2,67$ , a partir da tabela no anexo A com  $g = 1$  e  $M = 6$  (6 experiências), o desvio padrão da variação entre experiências é dado por:

$$\hat{\sigma}_{Exp} = \frac{0,004670}{2,670} = 0,001750$$

Calculou-se a variação entre experiências, considerando uma dispersão de 99%, pela equação (2.27):

$$V_{Exp} = 5,15 \times 0,001750 = 0,009000$$

- Variação Total

Obteve-se o desvio padrão associado à variação total do processo, utilizando a equação (2.28):

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_T &= \sqrt{[7,389 \times 10^{-4}]^2 + [0,001750]^2} \\ &= 0,001898\end{aligned}$$

E por fim, obteve-se a variação total do processo, considerando uma dispersão de 99%, pela equação (2.29):

$$VT = 5,15 \times 0,001898 = 0,009772$$

Seguiu-se o mesmo procedimento para os restantes isocianatos. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Cálculos Intermédios Estudo R&R (Valores  $10^{-3}$ )

	$\hat{\sigma}_{VE}$	VE	$\hat{\sigma}_{VO}$	VO	$\sigma_{VOAjustado}$	$VOAjustado$	$\hat{\sigma}_{R\&R}$	R&R	$\hat{\sigma}_{V_{Exp}}$	$V_{Exp}$	$\hat{\sigma}_{VT}$	VT
2.6-TDI	0,7388	3,805	0,1309	0,6741	0,0000	0,0000	0,7388	3,805	1,748	9,001	1,898	9,772
4.4'-MDI	1,182	6,087	0,1745	0,8988	0,0000	0,0000	1,182	6,087	5,618	28,93	5,741	29,57
2.4-TDI	0,9358	4,819	0,1745	8,988	0,0000	0,0000	0,9358	4,819	2,060	10,61	2,263	11,65
HDI	0,3940	2,029	0,4363	2,247	0,4212	2,169	0,5768	2,970	0,9363	4,822	1,100	5,664
Ciclohexil	1,428	7,356	0,08726	0,4494	0,0000	0,0000	1,428	7,356	0,6242	3,215	1,559	8,027
NDI	0,8373	4,312	0,6981	3,595	0,6549	3,373	1,063	5,474	1,748	9,001	2,046	10,54
Dímero	1,478	7,609	0,1309	0,6741	0,0000	0,0000	1,478	7,609	12,30	63,33	12,39	63,79
Fenil	0,8865	4,566	0,4363	2,247	0,3534	1,820	0,9544	4,915	0,5618	2,893	1,107	5,703
PI	0,6895	3,551	0,6981	3,595	0,6691	3,446	0,9608	4,948	0,8115	4,179	1,258	6,477

Calculou-se a percentagem de variação, de cada fonte de variação identificada, em relação à variação total, de forma a verificar se o equipamento era aceitável ou não aceitável. Os cálculos realizados para o isocianato 2.6-TDI apresentam-se em seguida: A percentagem de repetibilidade foi calculada utilizando a equação (2.30):

$$\%Repetibilidade = \frac{7,388 \times 10^{-4}}{0,001898} = 38,93\%$$

A percentagem de reprodutibilidade calculou-se pela equação (2.31):

$$\%Reprodutibilidade = \frac{0,0000}{0,001898} = 0,0000\%$$

No cálculo da percentagem de experiência a experiência utilizou-se a equação (2.32):

$$\%Experiência a experiência = \frac{0,001748}{0,001898} = 92,11\%$$

Por fim, calculou-se a percentagem de repetibilidade e reprodutibilidade pela equação (2.33):

$$\%R\&R = \frac{7,388 \times 10^{-4}}{0,001898} = 38,93\%$$

Analisando o resultado obtido para %R&R, verifica-se que é superior a 30%, o que segundo AIAG (2002), significa que o sistema de medição não é aceitável. A tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos para os restantes isocianatos, seguindo o mesmo procedimento.



Tabela 4.2: Resultados do Estudo R&amp;R - Método da Média e Amplitude

	2.6-TDI	4.4'-MDI	2.4-TDI	HDI	Ciclohexil	NDI	Dímero	Fenil	PI
%Repetibilidade	38,93%	20,59%	41,36%	35,83%	91,63%	40,93%	11,93%	80,05%	54,83%
%Reprodutibilidade	0,0000%	0,0000%	0,0000%	38,30%	0,0000%	32,01%	0,0000%	31,91%	53,20%
%Experiência a Experiência	92,11%	97,86%	91,05%	85,14%	40,05%	85,44%	99,29%	50,73%	64,52%
%R&R	38,93%	20,59%	41,36%	52,45%	91,63%	51,96%	11,93%	86,18%	76,40%

Ao analisar os dados da tabela 4.2, verifica-se que apenas para os dados obtidos para o Dímero e para o 4.4'-MDI se conclui que o equipamento é duvidoso. Considerando o custo de alteração do equipamento, e seguindo as indicações de AIAG (2002), pode aceitar-se o equipamento nestas condições. No entanto, para os restantes sete isocianatos, o mesmo não se verifica. O Ciclohexil apresenta uma percentagem de variação R&R próximo de 100%. O equipamento não é aceitável nestas condições. A reprodutibilidade é zero para cinco isocianatos, uma vez que nesses casos a percentagem de variação associada ao equipamento é muito superior à percentagem de variação associada ao operador. Por outro lado, verifica-se que quanto maior a percentagem de variação entre experiências, menor a variação R&R.

Calculou-se o número de classes para o isocianato 2.6-TDI, utilizando a equação (2.34):

$$NC = \frac{0,009001}{0,003805} \times 1,41 \cong 3$$

Aplicando o mesmo procedimento, calculou-se o número de classes para os restantes isocianatos. Os resultados encontram-se na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Número de Classes Obtido - Método da Média e Amplitude

	Número de Classes
2.6-TDI	3
4.4'-MDI	7
2.4-TDI	3
HDI	2
Ciclohexil	1
NDI	2
Dímero	12
Fenil	1
PI	1

Analisando os resultados da tabela 4.3, verifica-se que para os isocianatos Ciclohexil, Fenil e PI, o sistema de medição é inadequado para estimar os parâmetros do processo, uma vez que o sistema só consegue distinguir uma classe de dados. Esse resultado é congruente com as conclusões para o critério de aceitação. Os isocianatos 2.6-TDI, 2.4-TDI, HDI e NDI apresentam entre 2 a 4 classes de dados, pelo que o sistema só permite estimar os parâmetros de forma grosseira, indicando que o sistema deve ser melhorado. Os isocianatos 4.4'-MDI e o Dímero apresentam um número de classes superior a 5, pelo que o sistema neste caso é recomendável na estimação dos parâmetros. Esta conclusão vai de encontro às conclusões para o critério de aceitação, onde estes dois isocianatos apresentavam a menor percentagem de variação R&R.

Verifica-se que, na maioria dos isocianatos, o sistema aparenta não ter capacidade para realizar medições às substâncias em estudo. No entanto, o número reduzido de experiências realizadas pode estar na origem destes resultados.

### 4.2.3 Método da Análise de Variância

Depois da análise numérica, onde se determinou se o equipamento era aceitável, utilizou-se o método da análise de variância para identificar a fonte de variação mais significativa.

Como já foi referido no capítulo 3, as experiências foram realizadas para amostras de duas concentrações: 3ppm e 9ppm. Assim, a análise de variância com o modelo matemático para cadeias hierárquicas é mais adequado a este caso. No entanto, foi necessário confirmar que a interação Operador/Experiência era não significativa. Para isso, aplicou-se o método da análise de variância clássico. Os resultados da aplicação do método encontram-se no anexo E. A partir dos resultados obtidos concluiu-se que a interação era não significativa, pelo que foi possível aplicar o método da análise de variância com cadeias hierárquicas.

Considere-se novamente o caso do isocianato 2.6-TDI, e os dados recolhidos para esse isocianato na tabela E.1. Tendo em consideração a figura 2.10, onde é apresentado o desenho hierárquico equilibrado com três estratos, sabe-se que:

- $a = 2$ , número de concentrações,  $i = 1, 2$
- $b = 3$ , número de operadores,  $j = 1, 2, 3$
- $c = 3$ , número de experiências,  $k = 1, 2, 3$

- $n = 2$ , número de repetições,  $r = 1, 2$

Para a análise de variância calculou-se a soma dos quadrados das fontes de variação identificadas. A soma dos quadrados total é obtida pela equação (2.58):

$$\begin{aligned}
 SS_T &= \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{r=1}^2 y_{ijk}^2 - \frac{y_{....}^2}{2 \times 3 \times 3 \times 2} \\
 &= 1,789^2 + 1,790^2 + 1,790^2 + \dots + 1,787^2 - (1,789 + \frac{1,790 + 1,790 + \dots + 1,787)^2}{36}) \\
 &= 8,297 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

Calculou-se a soma dos quadrados da concentração pela equação (2.59):

$$\begin{aligned}
 SS_C &= \sum_{i=1}^2 \frac{y_{i..}^2}{3 \times 3 \times 2} - \frac{y_{....}^2}{2 \times 3 \times 3 \times 2} \\
 &= \frac{1,789^2 + 1,790^2 + \dots + 1,789^2}{18} + \\
 &\quad + \frac{1,791^2 + 1,792^2 + \dots + 1,787^2}{18} - \frac{(1,790 + 1,790 + \dots + 1,787)^2}{36} \\
 &= 1,225 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

Obteve-se a soma dos quadrados dos operadores pela equação (2.60):

$$\begin{aligned}
 SS_O &= \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^3 \frac{y_{ij.}^2}{3 \times 2} - \sum_{i=1}^2 \frac{y_{i..}^2}{3 \times 3 \times 2} \\
 &= \frac{1,789^2 + 1,790^2 + \dots + 1,789^2}{6} + \frac{1,790^2 + 1,790^2 + \dots + 1,789^2}{6} + \\
 &\quad + \frac{1,790^2 + 1,790^2 + \dots + 1,789^2}{6} + \frac{1,791^2 + 1,792^2 + \dots + 1,787^2}{6} + \\
 &\quad + \frac{1,791^2 + 1,790^2 + \dots + 1,787^2}{6} + \frac{1,791^2 + 1,789^2 + \dots + 1,787^2}{6} - \\
 &\quad + (\frac{1,789^2 + 1,790^2 + \dots + 1,789^2}{18} + \frac{1,791^2 + 1,792^2 + \dots + 1,787^2}{18}) \\
 &= 8,889 \times 10^{-7}
 \end{aligned}$$

A soma dos quadrados das experiências foi obtida pela equação (2.61):

$$\begin{aligned}
 SS_{Exp} &= \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \frac{y_{ijk}^2}{2} - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^3 \frac{y_{ij.}^2}{3 \times 2} \\
 &= \frac{1,789^2 + 1,790^2}{2} + \frac{1,790^2 + 1,790^2}{2} + \dots + \frac{1,788^2 + 1,787^2}{2} - \\
 &\quad + (\frac{1,789^2 + 1,790^2 + \dots + 1,789^2}{6} + \frac{1,790^2 + 1,790^2 + \dots + 1,789^2}{6} + \dots + \\
 &\quad + \frac{1,791^2 + 1,789^2 + \dots + 1,787^2}{6}) \\
 &= 5,933 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

Por fim, a soma dos quadrados do erro foi obtida a partir da equação (2.62):

$$\begin{aligned}
 SS_e &= \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{r=1}^2 y_{ijk}^2 - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \frac{y_{ijk}^2}{2} \\
 &= 1,789^2 + 1,790^2 + \dots + 1,787^2 - \\
 &\quad + \left( \frac{1,789^2 + 1,790^2}{2} + \frac{1,790^2 + 1,790^2}{2} + \dots + \frac{1,788^2 + 1,787^2}{2} \right) \\
 &= 1,050 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

Construiu-se a tabela ANOVA à semelhança do que foi feito na tabela 2.6:

Tabela 4.4: ANOVA Cadeias Hierárquicas - 2.6-TDI

	Fonte de Variação	SS	g.l.	MS	$F_0$	$F_{crítico}$
2.6-TDI	Concentração	1,225E-05	1	1,225E-05	21,00	4,414
	Operador	8,889E-07	4	2,222E-07	0,3810	2,928
	Experiências	5,933E-05	12	4,944E-06	8,476	2,342
	Erro	1,050E-05	18	5,833E-07		
	Total	8,297E-05	35			

Analisando os resultados da tabela 4.4, verifica-se que a Concentração e as Experiência são fontes de variação significativas, uma vez que  $F_0 > F_{crítico}$ . Aplicou-se o mesmo procedimento aos restantes aos isocianatos, cujas tabelas ANOVA se encontram no anexo E. Identificaram-se as seguintes fontes de variação significativas:

- 4.4'-MDI: Concentração e Experiências;
- 2.4-TDI: Concentração e Experiências;
- HDI: Concentração, Operadores e Experiências;
- Ciclohexil: Nenhuma fonte de variação se revelou significativa;
- NDI: Operadores e Experiências;
- Dímero: Concentração e Experiências;
- Fenil: Concentração e Operadores;
- PI: Concentração, Operadores e Experiências.

Estimaram-se as variâncias do equipamento, das experiências, do operador, da repetibilidade e reprodutibilidade e a variância total.

Estimou-se a variância da repetibilidade, pela equação (2.63):

$$\sigma_{Repetibilidade}^2 = 5,833 \times 10^{-7}$$

A equação (2.64) foi utilizada para estimar a variância das experiências:

$$\sigma_{Experiências}^2 = \frac{4,944 \times 10^{-6} - 5,833 \times 10^{-7}}{3 \times 2} = 7,269 \times 10^{-7}$$

Calculou-se a variância estimada da reprodutibilidade, pela equação (2.65):

$$\sigma_{Reprodutibilidade}^2 = \frac{2,222 \times 10^{-7} - 5,833 \times 10^{-7}}{3 \times 2} = -6,019 \times 10^{-8}$$

Verificou-se que para a variância estimada da reprodutibilidade do isocianato 2.6-TDI se obteve um valor negativo. Não existem variâncias negativas, pelo que se considerou que a variância era zero, e consequentemente a reprodutibilidade também seria zero.

Calculou-se a variância estimada para a repetibilidade e reprodutibilidade, pela equação (2.66):

$$\sigma_{R\&R}^2 = 0,000 + 5,833 \times 10^{-7} = 5,833 \times 10^{-7}$$

Calculou-se a variância estimada total, pela equação (2.51):

$$\sigma_T^2 = 7,269 \times 10^{-7} + 5,833 \times 10^{-7} = 1,310 \times 10^{-6}$$

E a variação total calculou-se pela equação (2.52):

$$VT = 5,15 \times \sqrt{1,310 \times 10^{-6}} = 6,747 \times 10^{-6}$$

Aplicou-se o mesmo procedimento para os restantes isocianatos, e os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.5.

Calcularam-se as percentagens de variação estimada para cada fonte de variação. A percentagem de variação da repetibilidade é dada pela equação (2.54):

$$\%Repetibilidade = \frac{\sqrt{5,833 \times 10^{-7}}}{\sqrt{1,310 \times 10^{-6}}} \times 100 = 66,73\%$$

A percentagem de variação das experiências calculou-se pela equação (2.53):

$$\%Experiências = \frac{\sqrt{7,269 \times 10^{-7}}}{\sqrt{1,310 \times 10^{-6}}} \times 100 = 74,48\%$$

Tabela 4.5: Cálculos Intermédios Estudo R&R - Análise de Variância (Valores  $10^{-7}$ )

	$\hat{\sigma}_{Repetibilidade}^2$	$\hat{\sigma}_{Experiências}^2$	$\hat{\sigma}_{Repetibilidade}^2$	$\hat{\sigma}_{R\&R}^2$	$\hat{\sigma}_{Total}^2$
2.6-TDI	5,833	7,269	-0,6019	5,833	13,10
4.4'-MDI	12,22	33,66	-1,667	12,22	45,88
2.4-TDI	6,944	13,75	-0,7870	6,944	20,69
HDI	2,222	3,333	2,315	4,537	7,870
CicloHexil	15,28	1,019	-2,454	15,28	16,30
NDI	8,611	14,17	9,028	17,64	31,81
Dímero	21,67	846,2	-3,148	21,67	867,8
Fenil	6,667	0,8796	2,685	9,352	10,23
PI	4,444	2,176	4,213	8,657	10,83

Calculou-se a percentagem de variação da reprodutibilidade, pela equação (2.55):

$$\%Reprodutibilidade = \frac{\sqrt{0,000}}{\sqrt{1,310 \times 10^{-6}}} \times 100 = 0,000\%$$

E por fim, calculou-se a percentagem de variação R&R, utilizando a equação (2.56):

$$\%R\&R = \frac{\sqrt{5,833 \times 10^{-7}}}{\sqrt{1,310 \times 10^{-6}}} \times 100 = 66,73\%$$

Analisando os resultados para %R&R verifica-se que se obteve uma percentagem superior a 30%, o que segundo AIAG (2002) revela que o sistema de medição é não aceitável. Repetiram-se os cálculos para os restantes isocianatos. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.6.

Tabela 4.6: Resultados Estudo R&amp;R - Método da Análise de Variância

	2.6-TDI	4.4'-MDI	2.4-TDI	HDI	Ciclohexil	NDI	Dímero	Fenil	PI
%Repetibilidade	66,73%	51,61%	57,93%	53,14%	96,82%	52,03%	15,80%	80,72%	64,05%
%Experiências	74,48%	85,65%	81,51%	65,08%	25,00%	66,74%	98,74%	29,32%	44,82%
%Reprodutibilidade	0,0000%	0,0000%	0,0000%	54,23%	0,0000%	53,28%	0,0000%	51,23%	62,36%
%R&R	66,73%	51,61%	57,93%	75,93%	96,82%	74,47%	15,80%	95,60%	89,39%

Analisando os resultados da tabela 4.6, verifica-se que todos os isocianatos à exceção do Dímero revelam que o sistema de medição é não aceitável, com percentagens %R&R superiores a 30%. Ao comparar os resultados obtidos para o método da média e amplitude, com os resultados para o método da análise de variância, verifica-se que os dois métodos têm conclusões semelhantes. A exceção é o isocianato 4.4'-MDI, que no primeiro método revelava

que o sistema de medição era aceitável. Verifica-se também que os resultados obtidos para as percentagens de variação foram sempre superiores no caso do método da análise de variância.

Continuando com a análise do isocianato 2.6-TDI, calculou-se o número de classes, recorrendo à equação (2.34):

$$NC = \frac{5,15 \times \sqrt{7,269 \times 10^{-7}}}{5,15 \times \sqrt{5,833 \times 10^{-7}}} \times 1,410 = 1,574 \cong 2$$

Ou seja, à semelhança do que aconteceu no método da média e amplitude, o sistema de medição não é aceitável, uma vez que só permite estimar os parâmetros do processo de forma grosseira. Para o isocianato 2.6-TDI, o sistema de medição só consegue distinguir 2 classes de dados. Repetiu-se o mesmo procedimento para os restantes isocianatos, cujo resultado se encontra na tabela 4.7:

Tabela 4.7: Número de Classes Obtido - Método Análise de Variância

	Número de Classes
2.6-TDI	2
4.4'-MDI	2
2.4-TDI	2
HDI	1
Ciclohexil	1
NDI	1
Dímero	9
Fenil	1
PI	1

Comparando os resultados obtidos, com os resultados do modelo análise de variância, tabela 4.3, verifica-se que no método da análise de variância, o número de classes foi sempre mais baixo. O resultado para o isocianato Dímero é o único que indica o sistema de medição como recomendável, com 9 classes de dados distintas.

#### 4.2.4 Correlação Parcial

Utilizando os dados obtidos para o estudo R&R, relacionaram-se as características dos isocianatos, área, tempo de retenção e largura do pico, e o resultados encontram-se na tabela 4.8.

Tabela 4.8: Correlação Parcial - Efeito Área

Variáveis de Controle			TR	TW	Área
	TR	Correlação	1,000	0,884	-0,144
		Significância (Bilateral)	-	0,000	0,010
		g.l.	0	322	322
	TW	Correlação	0,884	1,000	-0,006
		Significância (Bilateral)	0,000	-	0,910
		g.l.	322	0	322
	Área	Correlação	-0,144	-0,006	1,000
		Significância (Bilateral)	0,0100	0,9100	-
		g.l.	322	322	0
Área	TR	Correlação	1,000	0,893	
		Significância (Bilateral)	-	0,000	
		g.l.	0	321	
	TW	Correlação	0,893	1,000	
		Significância (Bilateral)	0,000	-	
		g.l.	321	0	

Na parte superior da tabela 4.8, encontra-se a correlação das três variáveis em conjunto, sem controlar o efeito de uma delas. É possível verificar que o tempo de retenção e a largura do pico, se correlacionam positivamente, com uma correlação de 0,884, significativa para um nível de significância de 5%.

Na parte inferior da tabela, retirou-se o efeito da área sobre o tempo de retenção e largura do pico, e obteve-se a mesma conclusão: à medida que o tempo de retenção aumenta, a largura do pico também aumenta.

A tabela 4.9 apresenta o resultado do estudo da correlação parcial, quando se controla o efeito do tempo de retenção ou a largura do pico.

A tabela 4.9(a) permite concluir que quando se controla o efeito do tempo de retenção, a área e a largura do pico não se correlacionam. Verificou-se também que quando se controla o efeito da largura do pico também não se encontra uma correlação entre a área e o tempo de retenção.



Tabela 4.9: Correlação Parcial -  $t_r$  e  $t_w$ (a) Correlação Parcial - Efeito  $t_r$ 

Variáveis de Controlo			Área	$t_w$	$t_r$
	Área	Correlação	1,000	-0,006	-0,144
		Significância (Bilateral)	-	0,910	0,010
		g.l.	0	322	322
	TW	Correlação	-0,006	1,000	0,884
		Significância (Bilateral)	0,910	-	0,000
		g.l.	322	0	322
	TR	Correlação	-0,144	0,884	1,000
		Significância (Bilateral)	0,010	0,000	-
		g.l.	322	322	0
TR	Área	Correlação	1,000	0,262	
		Significância (Bilateral)	-	0,000	
		g.l.	0	321	
	TW	Correlação	0,262	1,000	
		Significância (Bilateral)	0,000	-	
		g.l.	321	0	

(b) Correlação Parcial - Efeito  $t_w$ 

Variáveis de Controlo			Área	TR	TW
	Área	Correlação	1,000	-0,144	-0,006
		Significância (Bilateral)	-	0,010	0,910
		g.l.	0	322	322
	TR	Correlação	-0,144	1,000	0,884
		Significância (Bilateral)	0,010	-	0,000
		g.l.	322	0	322
	TW	Correlação	-0,006	0,884	1,000
		Significância (Bilateral)	0,910	0,000	-
		g.l.	322	322	0
TW	Área	Correlação	1,000	-0,296	
		Significância (Bilateral)	-	0,000	
		g.l.	0	321	
	TR	Correlação	-0,296	1,000	
		Significância (Bilateral)	0,000	-	
		g.l.	321	0	

A correlação positiva entre o tempo de retenção e a largura do pico, está de acordo com a teoria de cromatografia. Os compostos com maior tempo de retenção, têm mais afinidade para com a coluna, e a separação do composto é mais demorada, provocando o alargamento do pico.

### 4.3 Característica Dinâmica: Área do Pico

A análise dos dados obtidos teve início com a criação de um gráfico onde é possível verificar que a área tem um comportamento dinâmico, quando se altera o nível do sinal de entrada. Considerando o isocianato 2.6-TDI, a figura 4.3 permite confirmar que quanto maior a concentração do isocianato utilizado maior a área do pico.

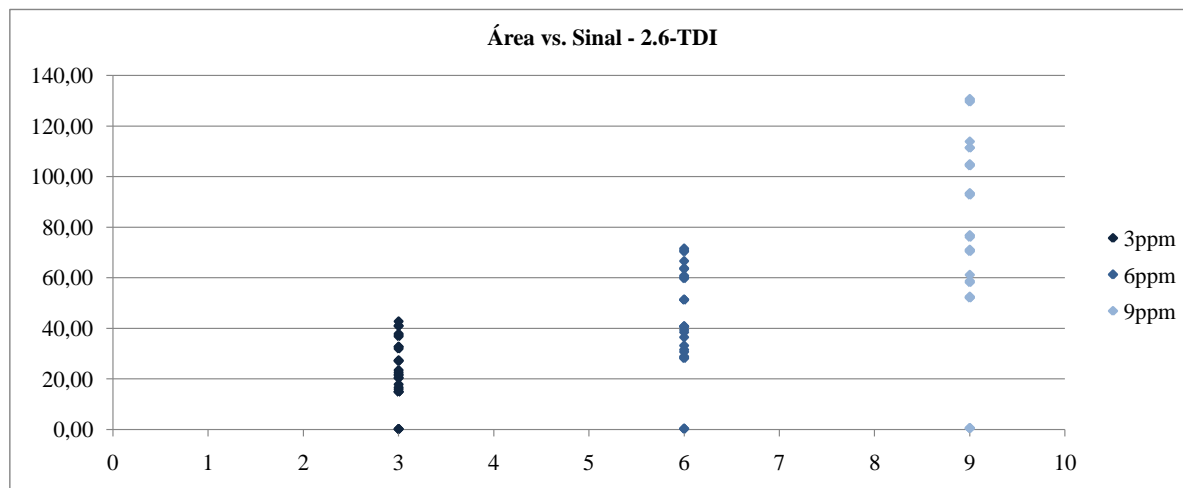


Figura 4.3: Área do Pico vs. Sinal - 2.6-TDI

Analisando a figura 4.3, verifica-se que a área do pico é superior com o aumento da concentração do isocianato.

Considere-se agora a figura 4.4, para a área do pico do isocianato Dímero.

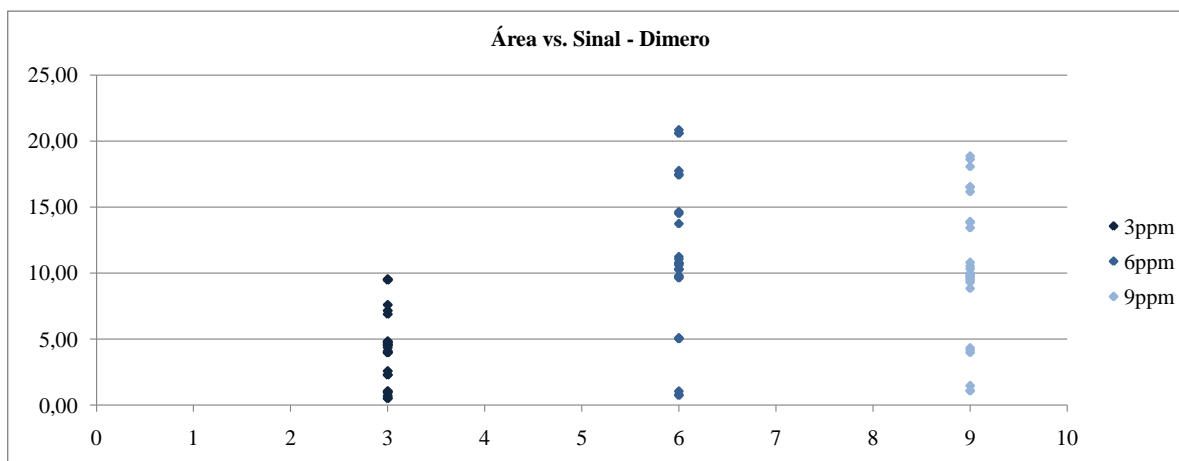


Figura 4.4: Área do Pico vs. Sinal - Dímero

Ao analisar o gráfico da figura 4.4, pode assumir-se que o pressuposto inicial, da relação entre a área do pico e a concentração, não se aplica a este isocianato. No entanto, sabe-se que

o comportamento da área em termos químicos aumenta com a concentração da amostra. A hipótese mais provável é que o tempo de derivatização utilizado na preparação das amostras, não foi suficiente para o Dímero a uma concentração de 9ppm. Na figura 4.5 encontra-se um exemplo de uma experiência onde o Dímero manteve a área do pico para 6ppm e 9ppm.

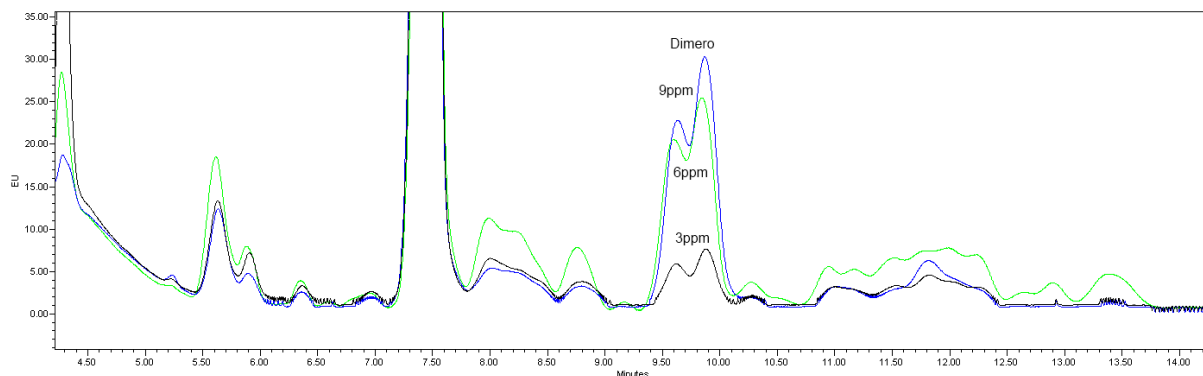


Figura 4.5: Área do pico para o isocianato Dímero

Para os restantes isocianatos a relação entre a área do pico e a concentração da amostra manteve-se igual ao pressuposto inicial (gráficos apresentados no anexo G).

No gráfico da figura 4.6, representaram-se os resultados obtidos para as 27 experiências do isocianato 2.6-TDI, para os três níveis do sinal. Analisando o gráfico obtido, é possível verificar que a variabilidade das experiências, em torno de uma recta de regressão linear, não é homogênea para as três concentrações utilizadas no sinal. Ou seja, verifica-se que para 9ppm a variabilidade em torno da recta, é muito maior, quando comparando com a variabilidade para as experiências a 3ppm.

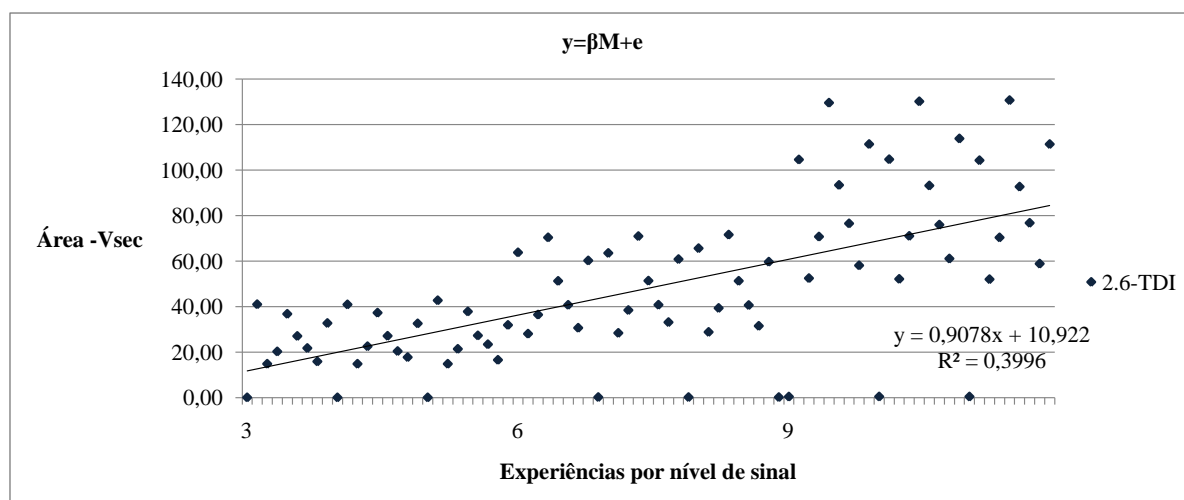


Figura 4.6: Variabilidade - 2.6-TDI

Considere-se o gráfico do isocianato 4.4'-MDI, na figura 4.7.

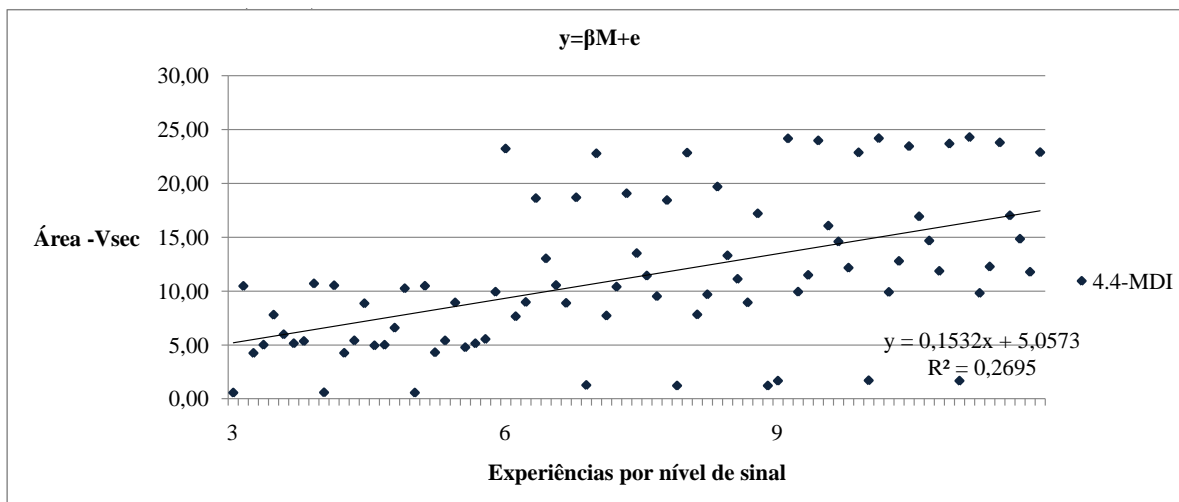


Figura 4.7: Variabilidade - 4.4'-MDI

Comparando os gráficos dos isocianatos 2.6-TDI e 4.4'-MDI, verifica-se que o segundo tem uma variabilidade superior ao primeiro, tanto pela análise da dispersão dos dados como pela comparação entre o ajustamento da recta,  $R^2$ . A análise de variância vai permitir encontrar a combinação de factores que reduz a dispersão dos valores da área do pico.

Os gráficos de variabilidade dos restantes isocianatos encontra-se no anexo G.

Construíram-se cartas de controlo de amplitude para os valores medidos em repetição, onde se verificou se existiam causas especiais de variação. Utilizou-se a metodologia descrita no capítulo do Estudo R&R no cálculo das variáveis necessárias à construção da carta.

Considere-se a carta de controlo de amplitudes do isocianato 2.6-TDI, figura 4.8.

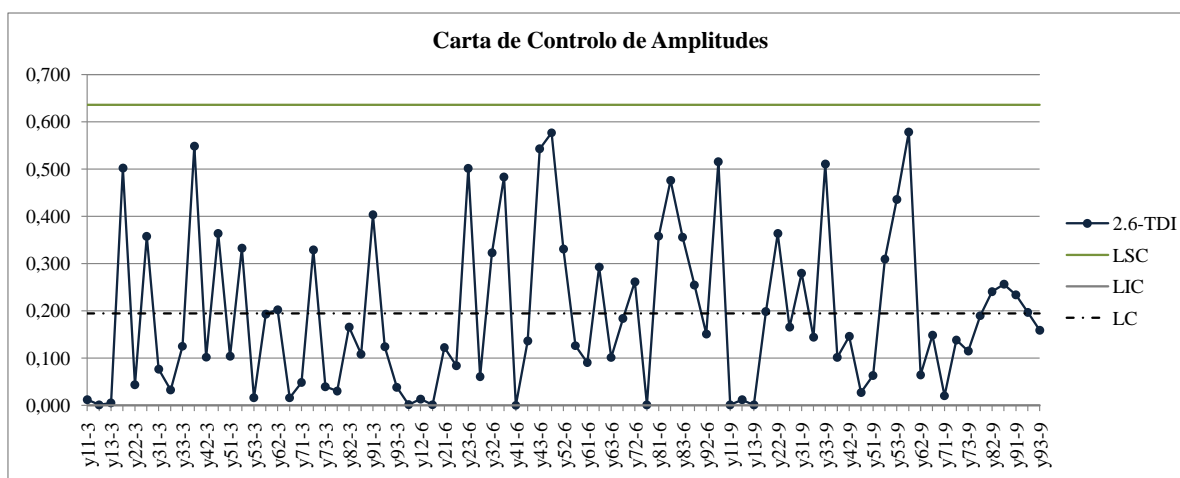


Figura 4.8: Carta de Controlo de Amplitudes - Repetição Área 2.6-TDI

Analisando a figura 4.8, verificou-se que todos os pontos relativos à amplitude das repetições, se encontravam dentro dos limites de controlo, sendo possível concluir que não existem causas especiais de variação. Para os restantes isocianatos conclui-se que também não existem causas especiais de variação, a partir das cartas de controlo de amplitudes incluídas no anexo G. Os limites de controlo calculados também se encontram no anexo G.

Construíram-se cartas de controlo de amplitudes neste caso para as replicações, com o objectivo de verificar se existiam causas especiais de variação. Utilizou-se o procedimento descrito para o estudo R&R. A carta de controlo de amplitudes do isocianato 2.6-TDI encontra-se na figura 4.9.

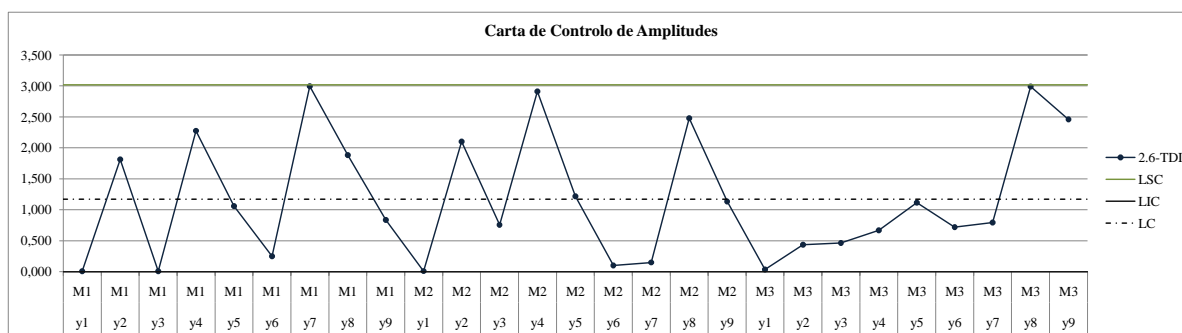


Figura 4.9: Carta de Controlo de Amplitudes - Replicação Área 2.6-TDI

Analisando a figura 4.9, verifica-se que todos os pontos se encontram dentro dos limites de controlo, não existindo por isso causas especiais de variação relativamente aos dados recolhidos em replicação. As cartas de controlo de amplitudes para as replicações dos restantes isocianatos, encontram-se no anexo G, e verificou-se novamente que não existiam causas especiais de variação.

Calculou-se a razão sinal-ruído para a característica dinâmica, a área. Considere-se o isocianato 2.6-TDI. A tabela 4.10 apresenta os valores obtidos para o isocianato em estudo, onde se calculou a média das repetições, a partir dos valores das tabelas 3.14 e 3.15.

Sabe-se que a área do pico é zero quando o valor da concentração também é zero. Logo utilizou-se a equação proporcional no ponto zero, no cálculo da razão sinal-ruído.

Tabela 4.10: Dados Isocianato 2.6-TDI - Média das Repetições

	3ppm			6ppm			9ppm		
Experiência	y1	y2	y3	y1	y2	y3	y1	y2	y3
1	0,1532	0,1472	0,1508	0,2682	0,2773	0,2730	0,5013	0,5362	0,5265
2	41,05	40,98	42,79	63,83	63,57	65,67	104,6	104,7	104,3
3	14,92	14,91	14,91	28,13	28,47	28,89	52,52	52,18	52,05
4	20,33	22,60	21,46	36,50	38,50	39,41	70,77	71,07	70,40
5	36,84	37,36	37,89	70,42	70,97	71,64	129,6	130,2	130,7
6	27,11	27,20	27,36	51,31	51,41	51,34	93,44	93,21	92,72
7	21,82	20,49	23,48	40,79	40,84	40,69	76,56	76,02	76,81
8	15,95	17,83	16,64	30,72	33,20	31,56	58,14	61,13	58,90
9	32,80	32,64	31,96	60,28	60,87	59,74	111,4	113,9	111,4

Considere-se agora a experiência número 1 da tabela 4.10. Os cálculos que se demonstram em seguida, referem-se à experiência número 1. Primeiro, calculou-se o declive da recta  $\beta$ , pela equação (2.91), tendo em consideração que:

- $i = 1, 2, 3$ ,  $k = 3$  é o número de níveis do sinal;
- $j = 1, 2, 3$ ,  $r_0 = 3$  é o número de observações por cada nível do factor do sinal.

E tendo ainda em consideração o cálculo de  $r$ , pela equação (2.86):

$$r = 3 \times \sum_{i=1}^3 M_i^2 = 3 \times (3^2 + 6^2 + 9^2) = 378,0$$

Assim,  $\beta$  obtém-se fazendo:

$$\begin{aligned} \beta_{\text{Experiência 1}} &= \frac{1}{378} \times \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 M_i y_{ij} \\ &= \frac{1}{378} \times [3 \times (0,1532 + 0,1472 + 0,1508) + \dots + 9 \times (0,5013 + \dots + 0,5265)] \\ &= 0,05381 \end{aligned}$$

Em seguida, calculou-se  $SS_T$ , pela equação (2.87):

$$SS_{T \text{ Experiência 1}} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 y_{ij}^2 = 0,1532^2 + 0,1472^2 + \dots + 0,5265^2 = 1,107$$

Calculou-se a variação provocada pelo efeito linear obteve-se utilizando a equação (2.88):

$$\begin{aligned}
 SS_{\beta_{\text{Experiência 1}}} &= \frac{\left( \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 M_i y_{ij} \right)^2}{378} \\
 &= \frac{[3 \times (0,1532 + 0,1472 + 0,1508) + \dots + 9 \times (0,5013 + 0,5362 + 0,5265)]^2}{378} \\
 &= 1,095
 \end{aligned}$$

Posteriormente calculou-se a variação do erro, pela equação (2.89):

$$SS_{e\text{Experiência 1}} = 1,107 - 1,095 = 0,01269$$

Em seguida, calculou-se a variância do erro, utilizando a equação (2.90):

$$V_{e\text{Experiência 1}} = \frac{1}{3 \times 3 - 1} \times 0,01269 = 0,001587$$

Por fim, calculou-se a razão sinal-ruído para a experiência número 1, utilizando a equação (2.85):

$$S/N_{\text{Experiência 1}} = 10 \log \frac{1}{378} \times \frac{1,095 - 0,001587}{0,001587} = 2,606$$

Repetiu-se o mesmo procedimento para as restantes experiências. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.11.

Tabela 4.11: Cálculo S/N Área - 2.6-TDI

Experiência	$\beta$	$SS_T$	$SS_{\beta}$	$SS_e$	$V_e$	$S/N$
1	0,05381	1,107	1,095	0,01269	0,001587	2,606
2	11,52	50417	50192	224,2	28,02	6,754
3	5,444	11294	11204	90,34	11,29	4,187
4	7,381	20769	20592	178,0	22,25	3,884
5	13,57	70131	69577	553,4	69,17	4,246
6	9,745	36150	35898	252,5	31,56	4,780
7	7,925	23974	23741	232,1	29,02	3,348
8	6,158	14478	14334	144,1	18,01	3,229
9	11,66	51852	51389	463,1	57,88	3,703

Repetiu-se o mesmo procedimento para os restantes isocianatos, cujos resultados se encontram no anexo G.

### 4.3.1 Análise das Respostas Médias

O passo seguinte foi a análise das respostas médias à razão sinal-ruído e ao declive da recta. Considere-se novamente o isocianato 2.6-TDI. A tabela 4.13 permite identificar os melhores níveis dos factores para a razão sinal-ruído, seleccionando os níveis com a maior razão sinal-ruído. A linha “Posição” permite identificar os factores mais significativos.

Tabela 4.12: Respostas S/N médias - 2.6-TDI

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	4,516	3,280	3,539	3,519
2	4,304	4,743	4,780	4,961
3	3,427	4,223	3,927	3,767
Efeito	1,089	1,463	1,242	1,442
Posição	4	1	3	2

Tabela 4.13: Respostas S/N médias - 2.6-TDI

Os valores presentes na tabela foram obtidos calculando a média dos valores da razão sinal-ruído, quando por exemplo o factor *Proporção do Solvente* se encontrava no nível 1:

$$S/N_{\text{Proporção do Solvente Nível 1}} = \frac{2,606 + 6,754 + 4,187}{3} = 4,516$$

Como foi referido na revisão literária, o Efeito de cada factor é obtido calculando a amplitude entre a média da razão sinal-ruído de cada nível. Considerando novamente o factor *Proporção Solvente*, o Efeito obteve-se fazendo:

$$Efeito_{\text{Proporção Solvente}} = Máx(4,516; 4,304; 3,427) - Min(4,516; 4,304; 3,427) = 1,089$$

Simultaneamente construiu-se um gráfico a partir dos valores da tabela 4.13, onde é possível identificar rapidamente os melhores níveis dos factores (figura 4.10).

Assim, analisando a tabela 4.13 e o gráfico na figura 4.10, verifica-se que na análise das respostas médias à razão sinal-ruído, os factores mais significativos são a *%TEA* e o *Fluxo* relativamente aos efeitos dos restantes factores, e os melhores níveis dos factores são:

*Proporção Solvente*<sub>1</sub>*%TEA*<sub>2</sub>*Temperatura*<sub>2</sub>*Fluxo*<sub>2</sub>.

Repetiu-se o mesmo procedimento para os restantes isocianatos. As tabelas das respostas médias da razão sinal-ruído e os respectivos gráficos encontram-se no anexo G.



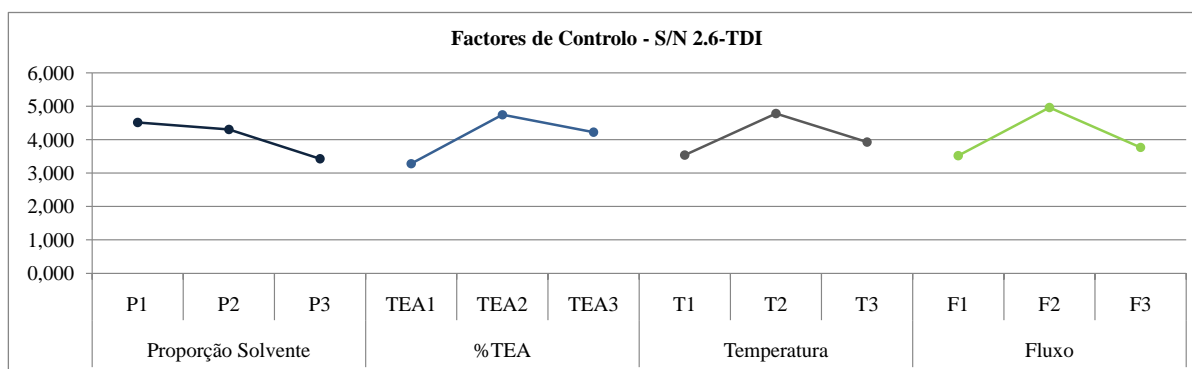


Figura 4.10: Factores de Controlo sobre S/N - 2.6-TDI

Analisando os resultados obtidos construiu-se a tabela 4.14, onde se apresentam os melhores níveis dos factores para todos os isocianatos, e onde se deu ênfase aos níveis mais significativos (relativamente ao efeito dos outros factores).

Tabela 4.14: Melhores Níveis Factores - Análise das Respostas Médias S/N

	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
2.6-TDI	1	2	2	2
4.4'-MDI	3	1	3	1
2.4-TDI	3	3	2	3
HDI	1	1	1	1
Ciclohexil	1	2	3	3
NDI	3	3	1	1
Dímero	3	2	2	2
Fenil	3	1	3	2
PI	2	3	1	3

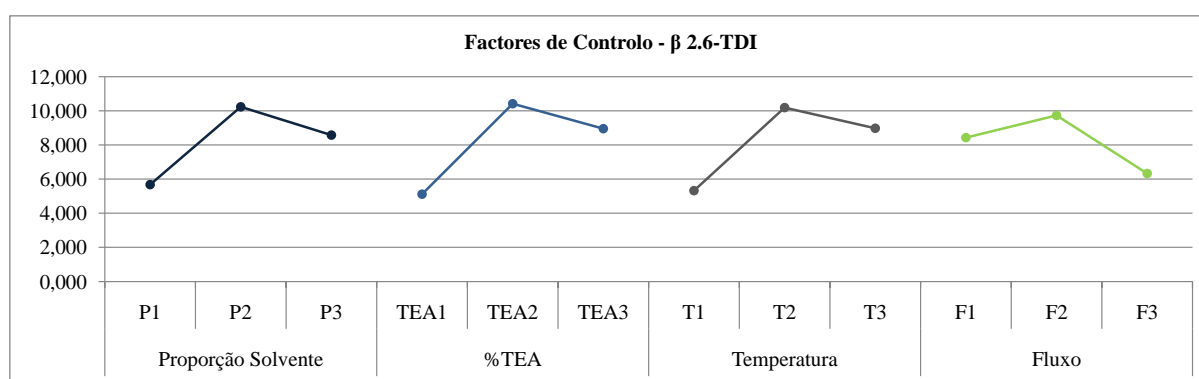
Em seguida analisaram-se as respostas médias do declive da recta,  $\beta$ . À semelhança do que foi feito para a razão sinal-ruído, construiu-se a tabela das respostas médias e o respectivo gráfico, onde é possível identificar os melhores níveis dos factores, e os factores significativos, quando comparando os efeitos de todos os factores. Considere-se novamente o isocianato 2.6-TDI.

A tabela 4.15, apresenta as respostas médias para  $\beta$ .

Tabela 4.15: Respostas  $\beta$  médias - 2.6-TDI

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	%TEA	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	5,674	5,120	5,319	8,427
2	10,23	10,42	10,19	9,731
3	8,581	8,950	8,979	6,328
Efeito	4,557	5,296	4,869	3,404
Posição	3	1	2	4

Na figura 4.11 encontra-se o gráfico construído a partir dos valores da tabela 4.15.

Figura 4.11: Factores de Controlo sobre  $\beta$  - 2.6-TDI

Analisando a tabela 4.15 e a figura 4.11, verifica-se que em termos da sensibilidade do sistema, os factores mais significativos são a %TEA, seguida da *Temperatura* e da *Proporção do Solvente*. Os melhores níveis dos factores são:

*Proporção Solvente*<sub>2</sub> %TEA<sub>2</sub> *Temperatura*<sub>2</sub> *Fluxo*<sub>2</sub>.

Utilizou-se o mesmo procedimento para os restantes isocianatos, cujos resultados se encontram no anexo G. A tabela 4.16 apresenta os factores significativos e os melhores níveis de todos os isocianatos, de forma a melhorar a sensibilidade do sistema.

Comparando os resultados das tabelas 4.14 e 4.16, verifica-se que os melhores níveis que minimizam a variabilidade não correspondem aos melhores níveis que maximizam a sensibilidade. Assim, ajustaram-se os níveis dos factores *não* significativos da razão sinal-ruído aos melhores níveis obtidos para o declive da recta. Por exemplo, para o isocianato 2.6-TDI:

- *S/N*: *Proporção Solvente*<sub>1</sub> %TEA<sub>2</sub> *Temperatura*<sub>2</sub> *Fluxo*<sub>2</sub>

Tabela 4.16: Melhores Níveis Factores - Análise das Respostas Médias  $\beta$ 

	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
2.6-TDI	2	2	2	2
4.4'-MDI	2	2	2	2
2.4-TDI	1	1	1	1
HDI	1	1	1	1
Ciclohexil	1	2	2	1
NDI	2	2	3	1
Dímero	2	3	3	1
Fenil	2	1	2	3
PI	2	2	3	1

- $\beta$ : *Proporção Solvente*<sub>2</sub> *%TEA*<sub>2</sub> *Temperatura*<sub>2</sub> *Fluxo*<sub>2</sub>

O factor *Proporção do Solvente* para o isocianato 2.6-TDI, é não significativo, passando a ser o factor de ajuste da sensibilidade do sistema. O melhor nível desse factor passa a ser o corresponde ao melhor nível para a sensibilidade. Assim, obtém-se:

*Proporção Solvente*<sub>2</sub> *%TEA*<sub>2</sub> *Temperatura*<sub>2</sub> *Fluxo*<sub>2</sub>

Utilizando o mesmo raciocínio para os restantes isocianatos, os melhores níveis dos factores, tendo em consideração a redução da variabilidade e a maximização da sensibilidade, encontram-se na tabela 4.17. Nos casos em que os factores significativos coincidiam, deu-se prioridade à redução da variabilidade, já que é o principal problema em estudo.

Tabela 4.17: Melhores Níveis Factores - Análise das Respostas Médias

	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
2.6-TDI	2	2	2	2
4.4'-MDI	2	1	3	1
2.4-TDI	3	3	2	1
HDI	1	1	1	1
Ciclohexil	1	2	3	1
NDI	3	3	1	1
Dímero	3	2	2	2
Fenil	3	1	3	2
PI	2	3	1	1

### 4.3.2 Análise de Variância - Polinómios Ortogonais

#### Variabilidade: Razão Sinal-Ruído

Aplicou-se a análise de variância à razão sinal-ruído e ao declive da recta, de forma a identificar os factores significativos. Posteriormente comparar-se-ão os resultados da análise de respostas médias com os resultados da análise de variância.

Considere-se novamente o isocianato 2.6-TDI. A razão sinal-ruído calculada anteriormente para este isocianato encontra-se na tabela 4.18.

Tabela 4.18: S/N 2.6-TDI

Experiência	<i>Prop.Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>	S/N
1	1	1	1	1	2,606
2	1	2	2	2	6,754
3	1	3	3	3	4,187
4	2	1	2	3	3,884
5	2	2	3	1	4,246
6	2	3	1	2	4,780
7	3	1	3	2	3,348
8	3	2	1	3	3,229
9	3	3	2	1	3,703

Calculou-se a razão sinal-ruído média:

$$\overline{S/N} = \frac{2,606 + 6,754 + \dots + 3,703}{9} = 4,082$$

Em seguida, calculou-se a soma dos quadrados total, pela equação (2.73):

$$\begin{aligned} SS_T &= \sum_{i=1}^9 (S/N_i - \overline{S/N})^2 \\ &= (2,606 - 4,082)^2 + (6,754 - 4,082)^2 + \dots + (3,703 - 4,082)^2 \\ &= 11,29 \end{aligned}$$

Calculou-se a variação de cada factor, recorrendo à equação (2.80). Uma vez que cada factor tem três níveis, calcularam-se duas componentes da variação: linear ( $v = 1$ ) e quadrática ( $v = 2$ ). Os coeficientes dos contrastes ortogonais foram consultados na tabela B.1 do anexo B. Assim, determinou-se a variação da componente linear do factor *Proporção do Solvente*, do

isocianato 2.6-TDI, com 1 grau de liberdade:

$$\begin{aligned}
 SS_{Proporção\ do\ Solvente\ Linear} &= \frac{\left(\sum_{i=1}^3 c_{i1} \times Y_{i.}\right)^2}{3 \sum_{i=1}^3 c_{i1}^2} \\
 &= \frac{(-1 \times (2,606 + \dots + 4,187) + \dots + 1 \times (3,348 + \dots + 3,703))^2}{3 \times (-1 + 0 + 1)} \\
 &= 1,778
 \end{aligned}$$

Determinou-se a componente quadrática da variação do factor *Proporção do Solvente* também com 1 grau de liberdade, utilizando novamente a equação (2.80), e recorrendo aos coeficientes da tabela B.1, anexo B:

$$\begin{aligned}
 SS_{Proporção\ do\ Solvente\ Quadrática} &= \frac{\left(\sum_{i=1}^3 c_{i2} \times Y_{i.}\right)^2}{3 \sum_{i=1}^3 c_{i2}^2} \\
 &= \frac{(1 \times (2,606 + \dots + 4,187) + \dots + 1 \times (3,348 + 3,229 + 3,703))^2}{3 \times (1 + 2 + 1)} \\
 &= 0,221
 \end{aligned}$$

Utilizou-se o mesmo procedimento para todos os factores e componentes de variação. Uma vez que a matriz ortogonal seleccionada era saturada, não existiam graus de liberdade disponíveis para o Erro. Assim, obteve-se a tabela 4.19.

Tabela 4.19: ANOVA para a Área 2.6-TDI, considerando matriz saturada

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente</i> (L)	1,778	1	1,778	
<i>Prop.Solvente</i> (Q)	0,2212	1	0,2212	
%TEA(L)	1,336	1	1,336	
%TEA(Q)	1,966	1	1,966	
<i>Temperatura</i> (L)	0,2264	1	0,2264	
<i>Temperatura</i> (Q)	2,195	1	2,195	
<i>Fluxo</i> (L)	0,09223	1	0,0922	
<i>Fluxo</i> (Q)	3,475	1	3,475	
Erro	-	-	-	
Total	11,29	8		

O quadrado médio dos factores,  $MS$  calculou-se a partir da equação (2.76). Seleccionou-se a menor componente de variação da tabela 4.19, neste caso a componente linear do  $Fluxo$ , que passou a pertencer ao erro, obtendo-se a tabela 4.20.

Tabela 4.20: ANOVA Área 2.6-TDI

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente</i> (L)	1,778	1	1,778	19,28
<i>Prop.Solvente</i> (Q)	0,2212	1	0,2212	2,398
%TEA(L)	1,336	1	1,336	14,48
%TEA(Q)	1,966	1	1,966	21,31
<i>Temperatura</i> (L)	0,2264	1	0,2264	2,454
<i>Temperatura</i> (Q)	2,195	1	2,195	23,80
<i>Fluxo</i> (Q)	3,475	1	3,475	37,68
Erro	0,09223	1	0,09223	
Total	11,290	8		

O  $F_{crítico}$  é neste caso  $F_{(0,05;1,1)} = 161,4$ , quando considerando um nível de significância de 5%. Comparando os valores de  $F_0$  da tabela 4.20, com o valor de  $F_{crítico}$ , verifica-se que nenhum factor é significativo, uma vez que para todas as componentes de variação de todos os factores:  $F_{crítico} > F_0$ .

Assim, condensou-se a tabela ANOVA, até obter uma tabela ANOVA em que todos os factores fossem significativos. No entanto, verificou-se que nenhum factor era significativo, quando considerando um nível de significância de 5%.

Já que não se encontraram factores significativos para o isocianato 2.6-TDI, e por isso não se calculou a percentagem de contribuição das componentes de variação, considere-se agora o isocianato 4.4'-MDI. A tabela ANOVA condensada deste isocianato encontra-se na tabela G.28, do anexo G, onde se consultaram os valores necessários ao cálculo da seguinte percentagem de contribuição, pela equação (2.78):

$$\rho_{Proporção\ Solvente\ (Q)} = \frac{0,9486 - 1 \times 2,987 \times 10^{-4}}{89,67} \times 100 = 1,058\%$$

Os resultados obtidos para os restantes isocianatos encontram-se no anexo G. Os melhores níveis dos factores correspondem aos melhores níveis identificados na análise de respostas médias.

### Sensibilidade: Declive da Recta

O procedimento utilizado na análise de variância da razão sinal-ruído, foi aplicado ao declive da recta. Considere-se novamente o isocianato 2.6-TDI. A tabela 4.21 apresenta os dados do declive da recta, para cada experiência, obtido a partir da tabela 4.11.

Tabela 4.21:  $\beta$  2.6-TDI

Experiência	<i>Prop.Solvente</i>	%TEA	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>	$\beta$
1	1	1	1	1	0,05381
2	1	2	2	2	11,52
3	1	3	3	3	5,444
4	2	1	2	3	7,381
5	2	2	3	1	13,57
6	2	3	1	2	9,745
7	3	1	3	2	7,925
8	3	2	1	3	6,158
9	3	3	2	1	11,66

Calculou-se o declive da recta médio:

$$\bar{\beta} = \frac{0,05381 + 11,52 + \dots + 11,66}{9} = 8,162$$

Em seguida, calculou-se a soma dos quadrados total, utilizando a equação (2.73):

$$\begin{aligned} SS_T &= \sum_{i=1}^9 (\beta_i - \bar{\beta})^2 \\ &= (0,05381 - 8,162)^2 + (11,52 - 8,162)^2 + \dots + (11,66 - 8,162)^2 \\ &= 133,1 \end{aligned}$$

Calculou-se a variação de cada componente dos factores, sabendo que existem duas componentes: linear e quadrática. Considere-se o factor *Proporção do Solvente*, do isocianato 2.6-TDI. Utilizando a equação (2.80), calculou-se a componente linear e quadrática, cada uma

com 1 grau de liberdade. A componente linear obteve-se fazendo:

$$\begin{aligned}
 SS_{\text{Proporção do Solvente Linear}} &= \frac{\left( \sum_{i=1}^3 c_{i1} \times Y_i \right)^2}{3 \sum_{i=1}^3 c_{i1}^2} \\
 &= \frac{(-1 \times (0,05381 + \dots + 5,444) + \dots + 1 \times (7,925 + 6,158 + 11,66))^2}{3 \times (-1 + 0 + 1)} \\
 &= 12,68
 \end{aligned}$$

A componente quadrática obteve-se da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 SS_{\text{Proporção do Solvente Quadrática}} &= \frac{\left( \sum_{i=1}^3 c_{i2} \times Y_i \right)^2}{3 \sum_{i=1}^3 c_{i2}^2} \\
 &= \frac{(1 \times (0,05381 + \dots + 5,444) + \dots + 1 \times (7,925 + 6,158 + 11,66))^2}{3 \times (1 + 2 + 1)} \\
 &= 19,27
 \end{aligned}$$

Sabendo que não existiam graus de liberdade disponíveis para o Erro, construiu-se a ANOVA da tabela 4.22, utilizando o mesmo procedimento para todos os factores de controlo.

Verificou-se que para um nível de significância de 5%, não existiam factores de controlo significativos.

Repetiu-se o mesmo procedimento para os restantes isocianatos, cujos resultados se encontram no anexo G.

### Factores de Controlo Significativos

A tabela 4.23, apresenta o resumo dos factores significativos identificados na análise de variância para a variabilidade, para um nível de significância de 5%, bem como os melhores níveis dos factores, identificados na análise das respostas médias.

Na tabela 4.24, encontra-se o resumo dos factores significativos identificados na análise de variância relativamente à sensibilidade, para um nível de significância de 5%, bem como os melhores níveis dos factores, identificados na análise das respostas médias.

Comparando os dados das tabelas 4.23 e 4.24, verifica-se que os factores significativos e os níveis não coincidem, à semelhança do que aconteceu para a análise de respostas médias.



Tabela 4.22: ANOVA para a Área 2.6-TDI, considerando matriz saturada -  $\beta$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente(L)</i>	12,68	1	12,68	
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	19,27	1	19,27	
<i>%TEA(L)</i>	22,00	1	22,00	
<i>%TEA(Q)</i>	22,87	1	22,87	
<i>Temperatura(L)</i>	20,09	1	20,09	
<i>Temperatura(Q)</i>	18,47	1	18,47	
<i>Fluxo(L)</i>	6,610	1	6,610	
<i>Fluxo(Q)</i>	11,08	1	11,08	
Erro	-	-	-	
Total	133,1	8		

Assim, é necessário seleccionar os factores significativos e os respectivos níveis da variabilidade, e ajustar os factores não significativos aos níveis da sensibilidade. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.25.

Ao comparar os resultados obtidos na análise de respostas médias e os resultados obtidos na análise de variância, verifica-se que estes têm diferenças substanciais, tanto nos factores significativos, como nos melhores níveis dos factores. Apesar de ambas as análises terem partido das mesmas condições, em termos dos melhores níveis dos factores, tendo em conta que a identificação dos factores de controlo significativos foi diferente, a introdução dos melhores níveis da sensibilidade alterou visivelmente o resultado final.

A análise de variância permite obter resultados mais precisos, uma vez que avalia estatisticamente a significância dos efeitos. Na análise de respostas médias comparam-se os efeitos entre os factores de controlo, seleccionando-se os factores significativos por comparação, e não pela utilização de um teste de hipóteses.

Assim, o estudo da característica dinâmica vai considerar apenas os resultados da análise de variância.

A realização das experiências de confirmação, permitirá validar os resultados obtidos, e confirmar que é possível utilizar este método cromatográfico em experiências futuras. Nesse

Tabela 4.23: Factores de Controlo Significativos - S/N

	<i>Proporção Solvente</i>		<i>%TEA</i>		<i>Temperatura</i>		<i>Fluxo</i>	
S/N	L	Q	L	Q	L	Q	L	Q
2.6-TDI	1	1	2	2	2	2	2	2
4.4'-MDI	3	3	1	1	3	3	1	1
2.4-TDI	3	3	3	3	2	2	3	3
HDI	1	1	1	1	1	1	1	1
Ciclohexil	1	1	2	2	2	2	3	3
NDI	3	3	3	3	1	1	1	1
Dímero	3	3	2	2	2	2	2	2
Fenil	3	3	1	1	3	3	2	2
PI	2	2	3	3	1	1	3	3

sentido, calculou-se o intervalo de confiança do valor esperado para cada isocianato.

Considere-se novamente o isocianato 2.6-TDI. Neste caso, verificou-se que não existiam factores significativos tanto para a razão sinal-ruído como para o declive da recta. Calculou-se o valor esperado para a razão sinal-ruído:

$$\hat{S/N} = \overline{S/N} = 4,082$$

O número efectivo de replicações obteve-se pela equação (2.82):

$$n_{efectivo} = \frac{9}{1+0} = 9,000$$

Assim, sabendo que se realizaram 3 experiências de confirmação, e sabendo que não se identificaram factores significativos, calculou-se o intervalo de confiança para a razão sinal-ruído, pela equação (2.81):

$$\begin{aligned}
 I.C._{S/N} &= 4,082 \pm \sqrt{F_{0,05;1;8} \times 1,411 \times \left( \frac{1}{9,000} + \frac{1}{3} \right)} \\
 &= 4,082 \pm 1,826 \\
 &= [2,256; 5,908]
 \end{aligned}$$

O intervalo de confiança calculado tem uma amplitude grande, uma vez que não se encontraram factores de controlo significativos, e toda a variação foi incluída no erro.

Tabela 4.24: Factores de Controlo Significativos -  $\beta$ 

$\beta$	<i>Proporção Solvente</i>		<i>%TEA</i>		<i>Temperatura</i>		<i>Fluxo</i>	
	L	Q	L	Q	L	Q	L	Q
2.6-TDI	2	2	2	2	2	2	2	2
4,4'-MDI	2	2	2	2	2	2	2	2
2.4-TDI	1	1	1	1	1	1	1	1
HDI	1	1	1	1	1	1	1	1
Ciclohexil	1	1	2	2	2	2	1	1
NDI	2	2	2	2	3	3	1	1
Dímero	2	2	3	3	3	3	1	1
Fenil	2	2	1	1	2	2	3	3
PI	2	2	2	2	3	3	1	1

Da mesma forma, calculou-se o intervalo de confiança para a sensibilidade, como se apresenta em seguida:

$$\begin{aligned}
 I.C._{\beta} &= 8,16 \pm \sqrt{F_{0,05;1;8} \times 16,63 \times \left( \frac{1}{9,000} + \frac{1}{3} \right)} \\
 &= 8,16 \pm 6,270 \\
 &= [1,892; 14,432]
 \end{aligned}$$

Tabela 4.25: Factores de Controlo Significativos

	<i>Proporção Solvente</i>		<i>%TEA</i>		<i>Temperatura</i>		<i>Fluxo</i>	
	L	Q	L	Q	L	Q	L	Q
2.6-TDI	1	1	2	2	2	2	2	2
4,4'-MDI	3	3	1	1	3	3	1	1
2.4-TDI	3	3	3	3	2	2	3	3
HDI	1	1	1	1	1	1	1	1
Ciclohexil	1	1	2	2	2	2	1	1
NDI	3	3	3	3	1	1	1	1
Dímero	2	2	2	2	2	2	1	1
Fenil	3	3	1	1	2	2	3	3
PI	2	2	2	2	1	1	1	1

Utilizou-se o mesmo procedimento no cálculo do intervalo de confiança dos restantes isocianatos, e os resultados encontram-se na tabela 4.26.

Tabela 4.26: Intervalos de Confiança - Área do Pico

		Valor Esperado	I.C.
4.4'-MDI	S/N	10,24	[9,995; 10,48]
	$\beta$	1,838	[0,4195; 3,257]
2.4-TDI	S/N	16,29	[15,56; 17,01]
	$\beta$	4,246	[3,955; 4,538]
HDI	S/N	7,307	[-0,04127; 14,66]
	$\beta$	6,504	[4,342; 8,665]
Ciclohexil	S/N	8,149	[6,077; 10,22]
	$\beta$	9,482	[9,004; 9,959]
NDI	S/N	8,337	[0,5640; 16,11]
	$\beta$	0,9904	[0,7169; 1,264]
Dímero	S/N	-4,166	[-4,448; -3,883]
	$\beta$	2,488	[1,743; 3,233]
Fenil	S/N	14,26	[8,630; 19,88]
	$\beta$	0,2134	[0,2119; 0,2150]
PI	S/N	4,178	[-0,8811; 9,238]
	$\beta$	1,925	[1,742; 2,108]

Uma vez que se pretende reduzir a variabilidade da área, bem como aumentar a resolução de picos adjacentes, as experiências de confirmação foram realizadas em conjunto, com os métodos de separação seleccionados. Assim, a análise das experiências de confirmação encontra-se no capítulo 4.5, e os resultados das experiências de confirmação encontram-se no anexo J.

## 4.4 Característica Estática - Resolução

### 4.4.1 Cálculo da Resolução e da Razão Sinal-Ruído

Como foi referido na estratégia de investigação, foi necessário calcular a resolução a partir dos resultados recolhidos. No entanto, antes de se realizarem os cálculos, construíram-se cartas de controlo de amplitudes para o tempo de retenção e a largura do pico. As cartas de controlo permitiram verificar se existiam causas especiais de variação, tanto entre repetições como entre replicações.

Considere-se o isocianato 2.6-TDI. A carta de controlo de amplitudes para as repetições do tempo de retenção, em minutos, encontra-se na figura 4.12.

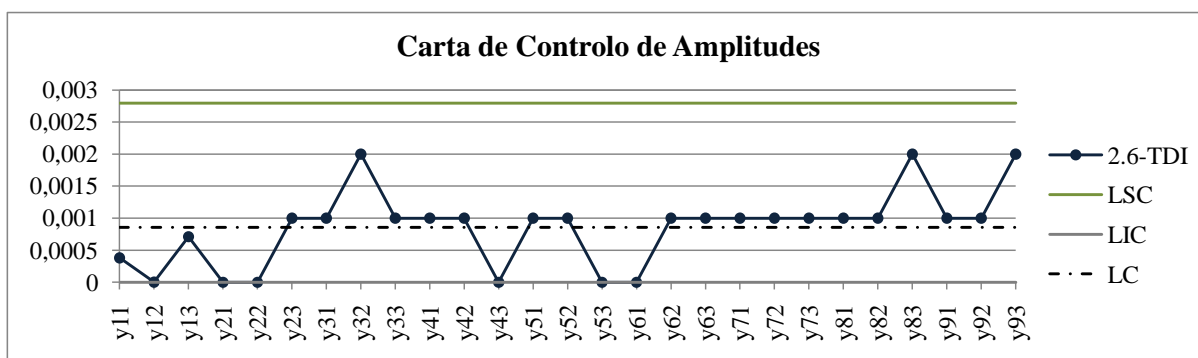


Figura 4.12: Carta de Controlo de Amplitudes - Repetição  $t_r$  2.6-TDI

Analisando a figura 4.12, constata-se que não existem causas especiais de variação para o tempo de retenção, relativamente à repetição.

A carta de controlo de amplitudes para as replicações do tempo de retenção, em minutos, do isocianato 2.6-TDI, apresenta-se na figura 4.13.

Também para as replicações do tempo de retenção se verificou que todos os pontos se encontravam dentro dos limites de controlo, e que por isso não existiam causas especiais de variação.

Repetiu-se a mesma análise, agora para a largura do pico, em segundos. As cartas de controlo das repetições e replicações, do isocianato 2.6-TDI, encontram-se na figura 4.14.

Analisando as cartas de controlo da figura 4.14, verifica-se que não existem causas especiais de variação para a largura do pico. Construíram-se cartas de controlo de amplitudes para os restantes isocianatos, com os dados do tempo de retenção e largura do pico, e verificou-se que

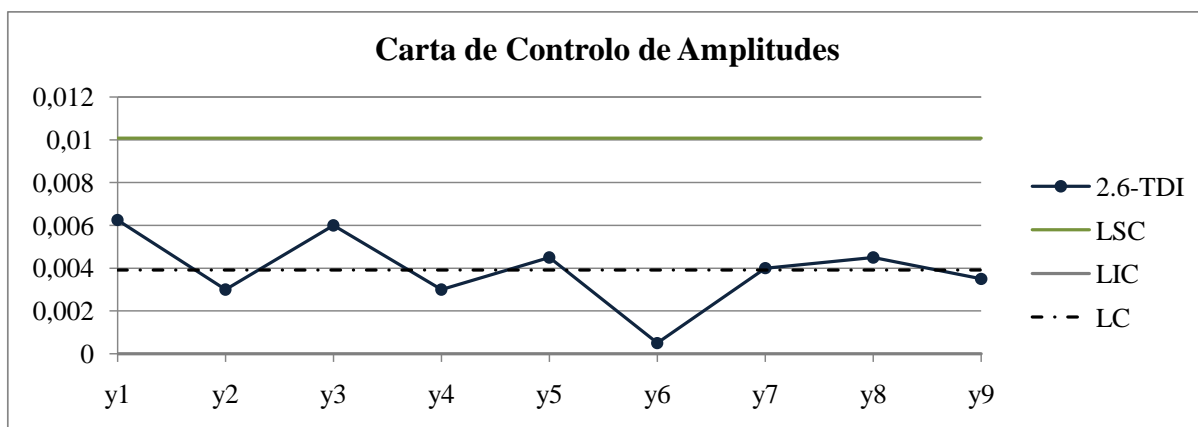


Figura 4.13: Carta de Controlo de Amplitudes - Replicação  $t_r$  2.6-TDI

não existiam causas especiais de variação. Os resultados obtidos nos cálculos dos limites de controlo, e as respectivas cartas de controlo, encontram-se no anexo I.

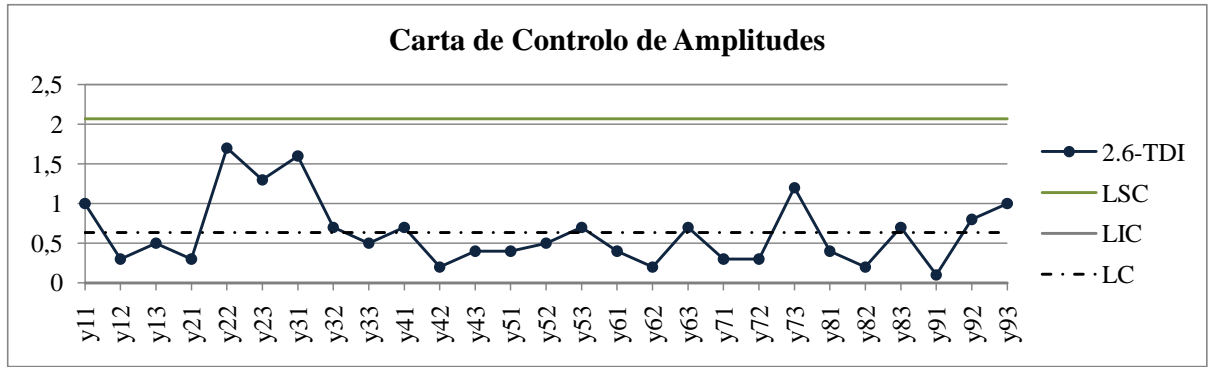
Para calcular a resolução entre dois picos adjacentes, foi necessário identificar a ordem pela qual os compostos foram separados, para cada experiência. A ordem de saída dos isocianatos foi variando de acordo com as condições de separação. Assim, calculou-se a média das repetições e replicações do tempo de retenção, e identificou-se a ordem de saída dos isocianatos, presente na tabela 4.27.

Tabela 4.27: Ordem de Saída dos Isocianatos

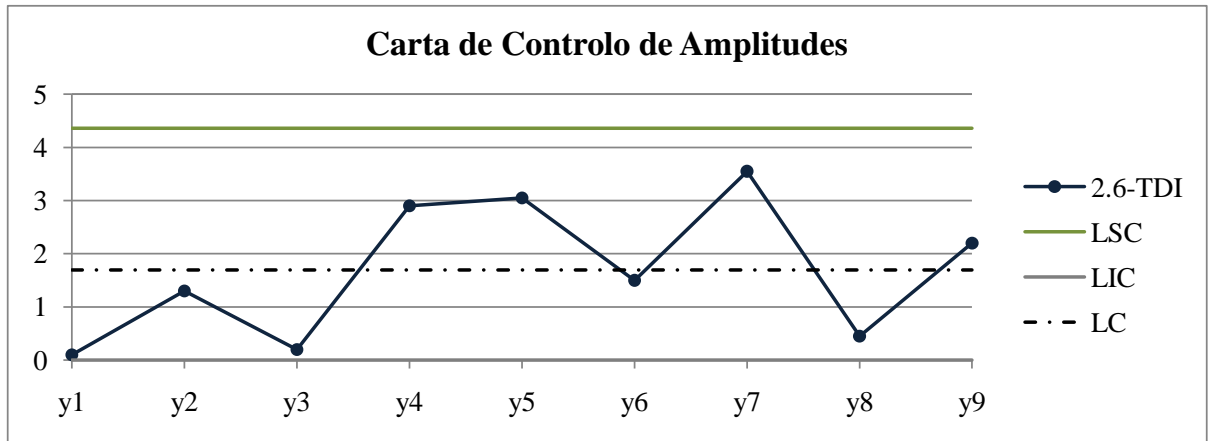
		Ordem de Saída								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Experiência	1	2.6-TDI	4.4'-MDI	Fenil	Ciclohexil	PI	HDI	NDI	Dímero	2.4-TDI
	2	Fenil	Ciclohexil	PI	HDI	2.6-TDI	NDI	2.4-TDI	Dímero	4.4'-MDI
	3	Fenil	PI	Ciclohexil	HDI	2.6-TDI	NDI	2.4-TDI	Dímero	4.4'-MDI
	4	Fenil	PI	Ciclohexil	HDI	2.6-TDI	NDI	2.4-TDI	4.4'-MDI	Dímero
	5	Fenil	PI	Ciclohexil	NDI	HDI	2.6-TDI	2.4-TDI	4.4'-MDI	Dímero
	6	Fenil	PI	Ciclohexil	HDI	NDI	2.6-TDI	2.4-TDI	4.4'-MDI	Dímero
	7	Fenil	PI	Ciclohexil	HDI	NDI	2.6-TDI	2.4-TDI	4.4'-MDI	Dímero
	8	Fenil	PI	Ciclohexil	HDI	2.6-TDI	NDI	2.4-TDI	4.4'-MDI	Dímero
	9	Fenil	PI	Ciclohexil	HDI	NDI	2.6-TDI	2.4-TDI	4.4'-MDI	Dímero

Considere-se a experiência 1. Na experiência 1, o primeiro isocianato a sair da coluna é o 2.6-TDI e o segundo é o 4.4'-MDI. Para estes dois picos adjacentes, calculou-se a diferença entre a média dos tempos de retenção dos isocianatos, em minutos, como se mostra em seguida:

$$t_{r4.4'-MDI} - t_{r2.6-TDI} = 4,504 - 3,618 = 0,8861 \text{ min}$$



(a) Repetição  $t_w$  2.6-TDI



(b) Replicação  $t_w$  2.6-TDI

Figura 4.14: Cartas de Controle de Amplitudes -  $t_w$  2.6-TDI

Utilizando os valores das médias das repetições, das três réplicas, recolhidas para a largura do pico, calculou-se a soma das larguras dos dois picos, em segundos:

$$(t_{w2.6-TDI} + t_{w4.4'-MDI})_{R1} = 11,50 + 16,50 = 28,00\text{seg}$$

$$(t_{w2.6-TDI} + t_{w4.4'-MDI})_{R2} = 11,45 + 16,55 = 28,00\text{seg}$$

$$(t_{w2.6-TDI} + t_{w4.4'-MDI})_{R3} = 11,55 + 16,50 = 28,05\text{seg}$$

Assim, calculou-se a resolução pela equação (2.6), onde se multiplicou o numerador por 60, por forma a que o tempo de retenção e a largura do pico fiquem com a mesma unidade, em segundos:

$$(Rs)_{R1} = \frac{60 \times (t_{r4.4'-MDI} - t_{r2.6-TDI})}{\frac{1}{2}(t_{w2.6-TDI} + t_{w4.4'-MDI})} = \frac{60 \times 0,8861}{\frac{1}{2} \times 28,00} = 3,798$$

$$(Rs)_{R2} = \frac{60 \times 0,8861}{\frac{1}{2} \times 28,00} = 3,798$$

$$(Rs)_{R3} = \frac{60 \times 0,8861}{\frac{1}{2} \times 28,05} = 3,791$$

As três resoluções calculadas são a resposta a utilizar no cálculo da razão sinal-ruído.

Determinou-se a resolução para as restantes experiências. Considerando novamente os dois primeiros isocianatos, e de acordo com a ordem de saída da tabela 4.27, construiu-se a tabela 4.28.

Tabela 4.28: Resolução  $t_1$  e  $t_2$

Experiências	<i>Prop.Solvente</i>	%TEA	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>	Resolução		
					y1	y2	y3
1	1	1	1	1	3,798	3,798	3,791
2	1	2	2	2	3,743	3,377	3,256
3	1	3	3	3	3,258	3,054	3,128
4	2	1	2	3	1,587	1,575	1,593
5	2	2	3	1	1,360	1,296	1,299
6	2	3	1	2	1,286	1,328	1,333
7	3	1	3	2	2,003	1,960	1,954
8	3	2	1	3	2,083	2,098	1,978
9	3	3	2	1	1,791	1,747	1,751

Calculou-se a resolução para os restantes isocianatos, apresentando-se os resultados no anexo I.

A partir dos resultados obtidos na tabela 4.28, calculou-se a razão sinal-ruído. Uma vez que se pretende maximizar a resolução, utilizou-se a equação (2.72), ou seja um problema do tipo maior-é-melhor. Considere-se a experiência 1 da ordem de saída dos isocianatos  $t_1$  e  $t_2$ . Calculou-se a razão sinal-ruído correspondente:

$$\begin{aligned}
 (S/N)_1 &= -10 \times \log \left[ \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \frac{1}{y_{ij}^2} \right] \\
 &= -10 \times \log \left[ \frac{1}{3} \times \left( \frac{1}{3,798^2} + \frac{1}{3,798^2} + \frac{1}{3,791^2} \right) \right] \\
 &= 11,59
 \end{aligned}$$

Repetiu-se o mesmo procedimento para as restantes experiências. Adicionalmente, calculou-se a média das réplicas, a utilizar na análise das respostas médias. O resultado encontra-se na tabela 4.29.



Tabela 4.29: Razão Sinal-Ruído e Média das Respostas -  $t_1$  e  $t_2$ 

Experiências	<i>Prop.Solvente</i>	%TEA	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>	$\bar{y}$	S/N
1	1	1	1	1	3,795	11,59
2	1	2	2	2	3,458	10,73
3	1	3	3	3	3,147	9,948
4	2	1	2	3	1,585	4,001
5	2	2	3	1	1,319	2,395
6	2	3	1	2	1,316	2,379
7	3	1	3	2	1,972	5,899
8	3	2	1	3	2,053	6,239
9	3	3	2	1	1,763	4,923

Repetiu-se o procedimento para os restantes picos adjacentes, e os resultados encontram-se no anexo I.

#### 4.4.2 Análise das Respostas Médias

À semelhança da análise realizada para a característica dinâmica, também se aplicou a análise das respostas médias à resolução. A aplicação da análise das respostas médias irá permitir identificar os melhores níveis dos factores, bem como os factores mais significativos. Posteriormente, os resultados da análise das respostas médias, serão comparados com os resultados da análise de variância.

Considerando a média das resoluções, dos picos  $t_1$  e  $t_2$ , construiu-se a tabela 4.30, onde se apresenta: a média dos níveis dos factores, o efeito de cada factor (calculado pela amplitude dos níveis) e a posição de cada factor em termos de efeitos mais significativos.

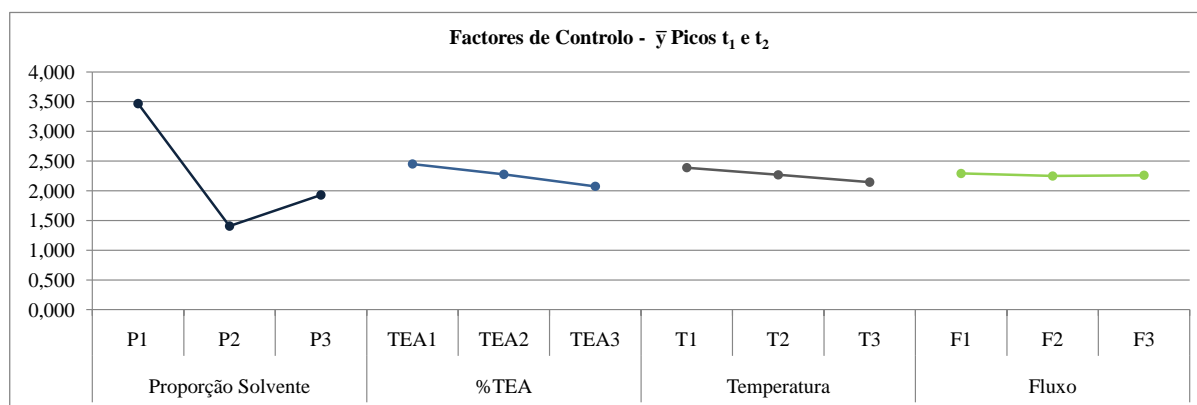
Analisando a linha “Posição” da tabela 4.30, verifica-se que o efeito mais significativo para a média das resoluções  $\bar{y}$  é a *Proporção do Solvente*.

Na figura 4.15, é possível identificar os melhores níveis para a média das resoluções, que se pretende maximizar.

A partir da figura 4.15, é possível concluir que os melhores níveis dos factores são:  $Prop.Solvente_1$   $\%TEA_1$   $Temperatura_1$   $Fluxo_1$ , onde o factor *Proporção do Solvente* é o mais sig-

Tabela 4.30: Respostas médias  $\bar{y} - t_1$  e  $t_2$ 

Nível	<i>Prop.Solvente</i>	%TEA	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	3,467	2,451	2,388	2,292
2	1,406	2,277	2,269	2,249
3	1,930	2,075	2,146	2,262
Efeito	2,060	0,376	0,242	0,044
Posição	1	2	3	4

Figura 4.15: Factores de Controlo sobre  $\bar{y} - t_1$  e  $t_2$ 

nificativo. Repetiu-se o mesmo procedimento para os restantes picos adjacentes, cujos resultados se encontram no anexo I.

Os melhores níveis dos factores para todos os picos, e os factores mais significativos para a média da resolução, encontram-se na tabela 4.31.

Utilizou-se o mesmo procedimento para a análise das respostas médias da razão sinal-ruído, para determinar os níveis que afectam significativamente a variabilidade, e simultaneamente, maximizam a resolução.

Considere-se novamente os picos  $t_1$  e  $t_2$ . A partir dos valores da tabela 4.29, calculou-se a média da razão sinal-ruído, para cada nível de cada factor, e determinou-se o efeito de cada factor. A tabela 4.32 apresenta os resultados obtidos.

Analisando a tabela 4.32, verifica-se que o factor que afecta de forma mais significativa a razão sinal-ruído, quando comparando os efeitos dos vários factores, é a *Proporção do Solvente*.

Na figura 4.16 encontra-se a representação gráfica dos resultados obtidos na tabela 4.32.

Verifica-se que os níveis que maximizam a razão sinal-ruído são:

Tabela 4.31: Melhores Níveis dos Factores - Análise das Respostas Médias da Resolução

	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
$t_1$ e $t_2$	1	1	1	1
$t_2$ e $t_3$	1	1	1	1
$t_3$ e $t_4$	1	2	2	2
$t_4$ e $t_5$	1	1	1	2
$t_5$ e $t_6$	1	1	1	1
$t_6$ e $t_7$	1	2	2	2
$t_7$ e $t_8$	3	1	1	3
$t_8$ e $t_9$	3	2	2	3

Tabela 4.32: Respostas médias S/N -  $t_1$  e  $t_2$ 

Nível	<i>Prop.Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	10,76	7,162	6,734	6,301
2	2,925	6,456	6,552	6,337
3	5,687	5,750	6,080	6,729
Efeito	7,830	1,412	0,654	0,428
Posição	1	2	3	4

$Prop.Solvente_1 \%TEA_1 Temperatura_1 Fluxo_3$ , onde o factor proporção do solvente é mais significativo.

Utilizou-se o mesmo método na análise dos restantes picos adjacentes, e os resultados encontram-se no anexo I.

Os melhores níveis dos factores, bem como os factores mais significativos, encontram-se na tabela 4.33.

Comparando os resultados das tabelas 4.31 e 4.33, verifica-se que como seria esperado, a razão sinal-ruído é máxima quando a média apresenta o maior valor. Consequentemente, os melhores níveis dos factores são aproximadamente iguais, com excepção da *Temperatura* e do *Fluxo*, que apresentam algumas diferenças. Todavia, a análise às médias dos níveis (da média e a da razão sinal-ruído), revela que a diferença não é significativa, nas excepções referidas. Ou seja, nos casos em que existem diferenças, os factores são não significativos.

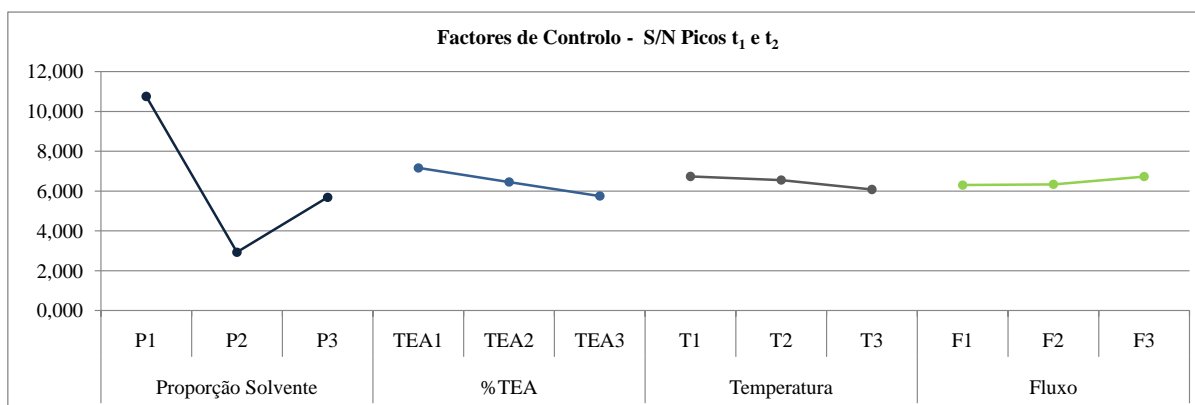


Figura 4.16: Factores de Controlo sobre S/N -  $t_1$  e  $t_2$

Tabela 4.33: Melhores Níveis dos Factores - Análise das Respostas Médias de S/N

	<i>Proportão Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
$t_1$ e $t_2$	1	1	1	3
$t_2$ e $t_3$	1	1	2	1
$t_3$ e $t_4$	1	2	2	3
$t_4$ e $t_5$	1	1	2	3
$t_5$ e $t_6$	1	1	1	1
$t_6$ e $t_7$	1	2	2	2
$t_7$ e $t_8$	3	1	1	3
$t_8$ e $t_9$	3	2	2	3

#### 4.4.3 Análise de Variância - Polinómios Ortogonais

Aplicou-se a análise de variância, com polinómios ortogonais, aos resultados obtidos no cálculo da razão sinal-ruído. À semelhança do procedimento utilizado na análise de variância da área do pico, calculou-se a soma dos quadrados dos factores, e de cada componente de variação, e a soma dos quadrados total. Considere-se os dois picos adjacentes  $t_1$  e  $t_2$ .

Calculou-se a razão sinal-ruído média:

$$\overline{S/N} = \frac{11,59 + 10,73 + \dots + 4,923}{9} = 6,456$$

Posteriormente, calculou-se a soma dos quadrados total, pela equação (2.73):

$$\begin{aligned} SS_T &= \sum_{i=1}^9 (S/N_i - \overline{S/N})^2 \\ &= (11,59 - 6,456)^2 + (10,73 - 6,456)^2 + \dots + (4,923 - 6,456)^2 \\ &= 98,64 \end{aligned}$$

Calculou-se a soma dos quadrados da componente linear, do factor *Proporção do Solvente*, pela equação (2.80), consultando os coeficientes dos contrastes ortogonais na tabela B.1 do anexo B.

$$\begin{aligned} SS_{Proporção\ do\ Solvente\ Linear} &= \frac{\left( \sum_{i=1}^3 c_{i1} \times Y_i \right)^2}{3 \sum_{i=1}^3 c_{i1}^2} \\ &= \frac{(-1 \times (11,585 + 10,733 + 9,948) + \dots + 1 \times (5,899 + \dots + 4,923))^2}{3 \times (-1 + 0 + 1)} \\ &= 38,53 \end{aligned}$$

Determinou-se a componente quadrática da variação do factor *Proporção do Solvente* também com 1 grau de liberdade, utilizando novamente a equação (2.80), e recorrendo aos coeficientes da tabela B.1, anexo B:

$$\begin{aligned} SS_{Proporção\ do\ Solvente\ Quadrática} &= \frac{\left( \sum_{i=1}^3 c_{i2} \times Y_i \right)^2}{3 \sum_{i=1}^3 c_{i2}^2} \\ &= \frac{(1 \times (11,585 + 10,733 + 9,948) + \dots + 1 \times (5,899 + \dots + 4,923))^2}{3 \times (1 + 2 + 1)} \\ &= 56,09 \end{aligned}$$

Repetiram-se os cálculos para todos os factores, e respectivas componentes de variação. O resultado obtido encontra-se na tabela 4.34, onde o Erro não tem graus de liberdade, uma vez que a matriz ortogonal seleccionada estava saturada.

O quadrado médio dos factores, *MS* calculou-se a partir da equação (2.76). Numa primeira fase, condensou-se a matriz, colocando no erro a componente com a menor variação, neste caso %TEA(Q). Obteve-se a tabela 4.35.

Tabela 4.34: ANOVA Resolução  $t_1$  e  $t_2$ , considerando matriz saturada

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente</i> (L)	38,53	1	38,53	-
<i>Prop.Solvente</i> (Q)	56,09	1	56,09	-
%TEA(L)	2,990	1	2,990	-
%TEA(Q)	$2,090 \times 10^{-9}$	1	$2,090 \times 10^{-9}$	-
<i>Temperatura</i> (L)	0,6415	1	0,6415	-
<i>Temperatura</i> (Q)	0,04205	1	0,04205	-
<i>Fluxo</i> (L)	0,2749	1	0,2749	-
<i>Fluxo</i> (Q)	0,06383	1	0,06383	-
Erro	-	-	-	
Total	98,64	8		

Não foi necessário continuar a condensar a tabela ANOVA, uma vez que todos os factores revelaram ser significativos, para  $F_{\text{crítico}} = F_{(0,05;1;1)} = 161,4$ . Calculou-se também a percentagem de contribuição de cada factor, pela equação (2.78).

A análise de variância revelou que as componentes de variação significativas, para a resolução dos picos  $t_1$  e  $t_2$ , são: componentes linear e quadrática da *Proporção do Solvente*, componente linear de %TEA, componentes linear e quadrática da *Temperatura* e componentes linear e quadrática do *Fluxo*.

Os melhores níveis dos factores foram identificados na análise das respostas médias, para a razão sinal-ruído, na tabela 4.33.

Os resultados obtidos para os restantes isocianatos encontram-se no anexo I. E na tabela 4.36, encontram-se os factores significativos e os melhores níveis dos factores, para todos os isocianatos.

Como foi referido anteriormente é necessário aglomerar as combinações de níveis de factores identificados, no menor número de métodos de separação possíveis, para que a análise da cola (os isocianatos em conjunto) seja o mais célere possível. O método de separação é o conjunto de condições de temperatura, solvente e fluxo, a utilizar na separação dos compostos.

Assim, foi necessário analisar os dados da tabela 4.36, e a percentagem de contribuição de cada factor das tabelas ANOVA condensadas. De forma a facilitar a selecção dos métodos,

Tabela 4.35: ANOVA Resolução  $t_1$  e  $t_2$  Condensada

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Prop.Solvente</i> (L)	38,53	1	38,53	18437317142	39,06%
<i>Prop.Solvente</i> (Q)	56,09	1	56,09	26841833452	56,87%
%TEA(L)	2,990	1	2,990	1430808583	3,03%
<i>Temperatura</i> (L)	0,6415	1	0,6415	306943724	0,65%
<i>Temperatura</i> (Q)	0,04205	1	0,04205	20120685	0,04%
<i>Fluxo</i> (L)	0,2749	1	0,2749	131555384	0,28%
<i>Fluxo</i> (Q)	0,06383	1	0,06383	30545050	0,06%
Erro	$2,090 \times 10^{-9}$	1	$2,090 \times 10^{-9}$		
Total	98,64	8			

Tabela 4.36: Factores Significativos e Melhores Níveis - Análise de Variância Resolução

	<i>Proporção Solvente</i>		%TEA		<i>Temperatura</i>		<i>Fluxo</i>	
	L	Q	L	Q	L	Q	L	Q
$t_1$ e $t_2$	1	1	1	1	1	1	3	3
$t_2$ e $t_3$	1	1	1	1	2	2	1	1
$t_3$ e $t_4$	1	1	2	2	2	2	3	3
$t_4$ e $t_5$	1	1	1	1	2	2	3	3
$t_5$ e $t_6$	1	1	1	1	1	1	1	1
$t_6$ e $t_7$	1	1	2	2	2	2	2	2
$t_7$ e $t_8$	3	3	1	1	1	1	3	3
$t_8$ e $t_9$	3	3	2	2	2	2	3	3

construiu-se a tabela 4.37, onde se acrescentou à tabela 4.36 a percentagem de contribuição de cada componente de variação.

Analisando a tabela 4.37 verifica-se que alguns factores apresentam uma contribuição para a variação total, muito baixa, como por exemplo a componente quadrática da *Temperatura*, dos picos  $t_1$  e  $t_2$ , onde  $\rho = 0,04263\%$ . As componentes de variação com percentagens de variação muito pequenas, tiveram um “peso” equivalente, na selecção dos níveis dos métodos, tendo-se optado pelo nível mais “económico”.

Inicialmente, seleccionaram-se os seguintes factores e respectivos níveis, para cada par de isocianatos, tendo agora em consideração os factores, e não as componentes de variação de cada factor:

Tabela 4.37: Selecção dos Métodos

	Proporção Solvente				%TEA				Temperatura				Fluxo			
	L	ρ	Q	ρ	L	ρ	Q	ρ	L	ρ	Q	ρ	L	ρ	Q	ρ
$t_1$ e $t_2$	1	39,06%	1	56,87%	1	3,031%	1	-	1	0,6503%	1	0,04263%	3	0,2787%	3	0,06472%
$t_2$ e $t_3$	1	16,59%	1	-	1	-	1	14,40%	2	-	2	-	1	-	1	49,15%
$t_3$ e $t_4$	1	-	1	48,70%	2	-	2	-	2	-	2	-	3	-	3	-
$t_4$ e $t_5$	1	-	1	37,50%	1	-	1	-	2	-	2	-	3	-	3	-
$t_5$ e $t_6$	1	63,82%	1	-	1	-	1	6,703%	1	4,488%	1	-	1	20,80%	1	-
$t_6$ e $t_7$	1	14,35%	1	68,71%	2	1,190%	2	7,773%	2	1,527%	2	2,258%	2	-	2	4,180%
$t_7$ e $t_8$	3	89,82%	3	5,965%	1	1,548%	1	-	1	2,090%	1	-	3	-	3	-
$t_8$ e $t_9$	3	40,78%	3	-	2	-	2	-	2	-	2	-	3	-	3	-

- $t_1$  e  $t_2$ :  $Prop.Solvente_1 \%TEA_{Eco} Temperatura_{Eco} Fluxo_{Eco}$ ;
- $t_2$  e  $t_3$ :  $Prop.Solvente_1 \%TEA_1 Temperatura_{Eco} Fluxo_1$ ;
- $t_3$  e  $t_4$ :  $Prop.Solvente_1 \%TEA_{Eco} Temperatura_{Eco} Fluxo_{Eco}$ ;
- $t_4$  e  $t_5$ :  $Prop.Solvente_1 \%TEA_{Eco} Temperatura_{Eco} Fluxo_{Eco}$ ;
- $t_5$  e  $t_6$ :  $Prop.Solvente_1 \%TEA_{Eco} Temperatura_{Eco} Fluxo_1$ ;
- $t_6$  e  $t_7$ :  $Prop.Solvente_1 \%TEA_{Eco} Temperatura_{Eco} Fluxo_{Eco}$ ;
- $t_7$  e  $t_8$ :  $Prop.Solvente_3 \%TEA_{Eco} Temperatura_{Eco} Fluxo_{Eco}$ ;
- $t_8$  e  $t_9$ :  $Prop.Solvente_3 \%TEA_{Eco} Temperatura_{Eco} Fluxo_{Eco}$ .

Desta forma, é possível seleccionar à partida dois métodos: um método inclui a separação dos picos de  $t_1$  a  $t_7$  e o segundo método inclui a separação dos picos de  $t_7$  a  $t_9$ .

Para o primeiro método, agrupando os níveis dos picos seleccionados, obtém-se os seguintes níveis dos factores:  $Prop.Solvente_1 \%TEA_1 Temperatura_{Eco} Fluxo_1$ . Analisando a tabela 4.37, verifica-se que para os picos,  $t_1$  e  $t_2$  e  $t_5$  e  $t_6$ , a *Temperatura* é significativa (ainda que tenha uma percentagem de contribuição pequena), no nível 1. Assim, seleccionou-se o nível para a *Temperatura* do primeiro método, ou seja,  $Prop.Solvente_1 \%TEA_1 Temperatura_1 Fluxo_1$ .

O segundo método, que inclui os picos de  $t_7$  a  $t_9$ , sabe-se à partida que os níveis dos factores significativos são:

$Prop.Solvente_3 \%TEA_{Eco} Temperatura_{Eco} Fluxo_{Eco}$ .



Consultando novamente a tabela 4.37, verifica-se que para os picos  $t_8$  e  $t_9$ , os factores %TEA e Temperatura, são significativos no nível 1, enquanto que para os picos  $t_7$  e  $t_8$ , estes factores são não significativos. Para o Fluxo verifica-se que para todos os picos, pertencentes a este método, o melhor nível é o nível 3 ainda que seja não significativo. Assim, os níveis do segundo método são:

*Prop.Solvente<sub>3</sub>%TEA<sub>1</sub>Temperatura<sub>1</sub>Fluxo<sub>3</sub>.*

Apesar de os métodos de separação, que permitem separar os compostos correctamente, estarem seleccionados, é necessário identificar a que isocianatos correspondem os picos, uma vez que, a ordem de saída dos isocianatos não se manteve de experiência para experiência.

O primeiro método corresponde a uma experiência conhecida, a experiência 1, onde a ordem de separação dos compostos, pela tabela 4.27 foi a seguinte: 2.6-TDI, 4.4'-MDI, Fenil, Ciclohexil, PI, HDI, NDI, Dímero e 2.4-TDI. Desta forma, sabe-se que os compostos que este método permite separar correctamente são: 2.6-TDI, 4.4'-MDI, Fenil, Ciclohxl, PI, HDI e NDI.

No segundo método, ficam os isocianatos restantes, 2.4-TDI e Dímero.

Os métodos que permitem separar os compostos foram identificados. Realizaram-se experiências de confirmação, nas mesmas condições iniciais, ou seja, para concentrações de 3ppm, 6ppm e 9ppm, com 3 réplicas e 2 repetições. Inicialmente, realizaram-se as separações apenas sobre os isocianatos em separado, para determinar o tempo de retenção de cada isocianato. E posteriormente, fez-se a separação dos isocianatos em conjunto (para cada método), para verificar se os picos estariam a sair sobrepostos. Utilizaram-se os dois métodos de separação identificados.

Calculou-se o intervalo de confiança para cada pico adjacente, sabendo que se realizaram três experiências de confirmação. Considere-se os picos  $t_1$  e  $t_2$ . O intervalo de confiança para a razão sinal-ruído foi calculado pela equação (2.81).

$$\begin{aligned} I.C._{S/N} &= 12,013 \pm \sqrt{F_{0,05;1;1} \times 2,090 \times 10^{-9} \times \left( \frac{1}{1,125} + \frac{1}{3} \right)} \\ &= 12,013 \pm 6,422 \times 10^{-4} \\ &= [12,013; 12,014] \end{aligned}$$

Repetiu-se o mesmo procedimento para os restantes picos adjacentes, e o resultado encontra-se na tabela 4.38.

Tabela 4.38: Intervalos de Confiança - Resolução

		Valor Esperado	Intervalo Confiança
$t_2$ e $t_3$	S/N	9,522	$[-4,775; 23,82]$
$t_3$ e $t_4$	S/N	16,37	$[11,16; 21,57]$
$t_4$ e $t_5$	S/N	-2,791	$[-29,96; 24,38]$
$t_5$ e $t_6$	S/N	20,83	$[11,24; 30,43]$
$t_6$ e $t_7$	S/N	10,94	$[10,75; 11,13]$
$t_7$ e $t_8$	S/N	17,80	$[16,59; 19,01]$
$t_8$ e $t_9$	S/N	24,09	$[14,65; 33,54]$

Os resultados das experiências de confirmação encontram-se no anexo J e a respectiva análise no capítulo 4.5.

#### 4.4.4 Desenho de Experiências Clássico

Sabendo à partida que Taguchi não verifica os pressupostos da análise de variância, considerou-se a hipótese da aplicação do desenho de experiências clássico, aos dados obtidos para a resolução. Os resultados obtidos irão permitir verificar se, para as duas análises, os resultados obtidos serão semelhantes. Adicionalmente, irá revelar até que ponto a verificação dos pressupostos da análise de variância, não altera os resultados.

O desenho de experiências seria um desenho a três níveis fraccionado,  $3^{4-2}$ . Os dados a utilizar na análise de variância para o desenho clássico, encontram-se no anexo I, e são os mesmos dados que foram utilizados no método de Taguchi. Neste caso, a análise de variância incidirá sobre a resolução e não sobre o sinal-ruído.

Uma vez que o objectivo deste estudo não é a aplicação de um desenho clássico, os cálculos realizados na análise de variância não serão apresentados.

Realizou-se a análise de variância aos dados dos picos adjacentes  $t_1$  e  $t_2$ . No caso do desenho de experiências clássico, uma vez que se utilizaram os dados de três réplicas, existem dados de 27 experiências, e não de 9 como foi o caso da razão sinal-ruído. Existem assim 26 graus de liberdade, onde 8 são graus de liberdade dos factores, e os restantes são graus de liberdade do erro. A ANOVA calculada encontra-se na tabela 4.39.

Tabela 4.39: ANOVA DOE Clássico -  $t_1$  e  $t_2$ 

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente</i> (L)	10,64	1	10,64	1160
<i>Proporção Solvente</i> (Q)	10,01	1	10,01	1092
%TEA(L)	0,6362	1	0,6362	69,42
%TEA(Q)	0,001120	1	0,001120	0,1222
<i>Temperatura</i> (L)	0,2640	1	0,2640	28,80
<i>Temperatura</i> (Q)	$2,202 \times 10^{-4}$	1	$2,202 \times 10^{-4}$	0,002403
<i>Fluxo</i> (L)	0,004233	1	0,004233	0,4619
<i>Fluxo</i> (Q)	0,004761	1	0,004761	0,5195
Erro	0,1650	18	0,009165	
Total	21,72	26		

Calculou-se a tabela ANOVA condensada, que se encontra na tabela 4.40.

Tabela 4.40: ANOVA Condensada DOE Clássico -  $t_1$  e  $t_2$ 

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
Prop. Solvente(L)	10,64	1	10,64	1336
Prop. Solvente(Q)	10,01	1	10,01	1257
%TEA(L)	0,6362	1	0,6362	79,93
<i>Temperatura</i> (L)	0,2640	1	0,2640	33,16
Erro	0,1751	22	0,007959	
Total	21,72	26		

Verifica-se que para a resolução dos picos  $t_1$  e  $t_2$ , as componentes linear e quadrática da *Proporção do Solvente*, a componente linear da %TEA e a componente linear da *Temperatura*, são significativas, para  $F_{crítico} = F_{\alpha;1;22} = 4,301$ .

Os melhores níveis dos factores foram obtidos, fazendo a média da resolução para cada nível de cada factor, e os resultados encontram-se na tabela 4.41.

Verifica-se assim que os melhores níveis dos factores, já que se pretende maximizar a resposta (a resolução), são:

Tabela 4.41: Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico  $t_1$  e  $t_2$

Nível	Proporção Solvente	%TEA	Temperatura	Fluxo
1	<b>3,467</b>	<b>2,451</b>	<b>2,388</b>	<b>2,292</b>
2	1,406	2,277	2,269	2,249
3	1,930	2,075	2,146	2,262

$Prop.Solvente_1 \%TEA_1 Temperatura_1 Fluxo_1$ .

Em seguida, verificou-se se os resíduos eram independentes e Normalmente distribuídos com média nula e variância constante, ou seja, se se verificavam os pressupostos da análise de variância.

- Verificação da Normalidade

Na figura 4.17, verifica-se que os resíduos se dispõem razoavelmente bem à volta da recta, apesar de existirem dois pontos muito afastados da recta, podendo existir uma violação do pressuposto da normalidade.

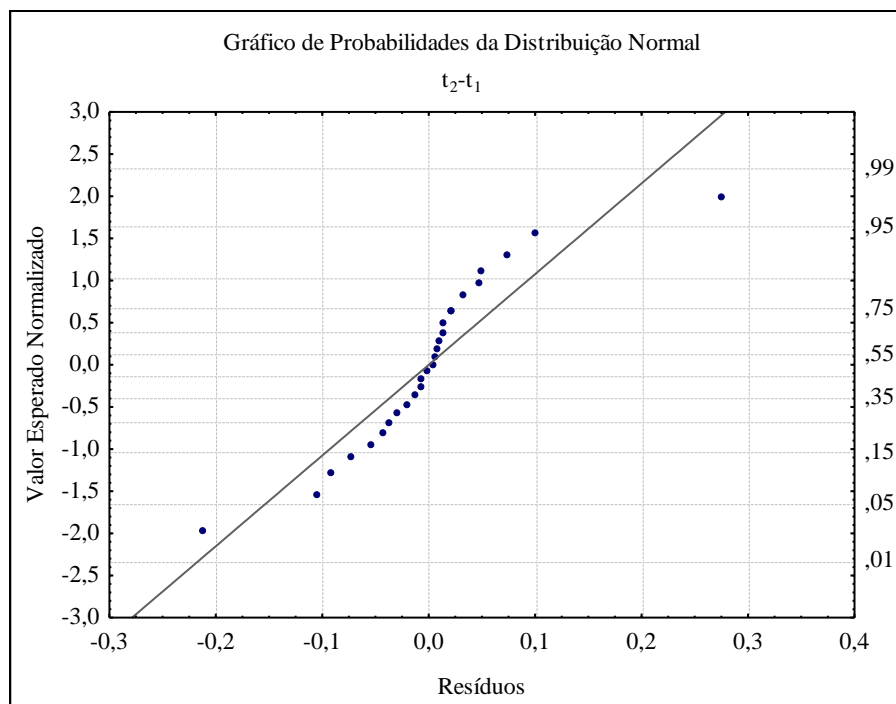


Figura 4.17: Gráfico de Probabilidades da Distribuição Normal -  $t_1$  e  $t_2$

- Independência

Na figura 4.18 encontram-se os resíduos pela ordem em que as experiências foram realizadas. Analisando o resultado, é possível verificar que o gráfico não apresenta qualquer

tendência, onde os resíduos se encontram dispostos de forma aleatória, à exceção de dois pontos que se encontram mais afastados do eixo horizontal.

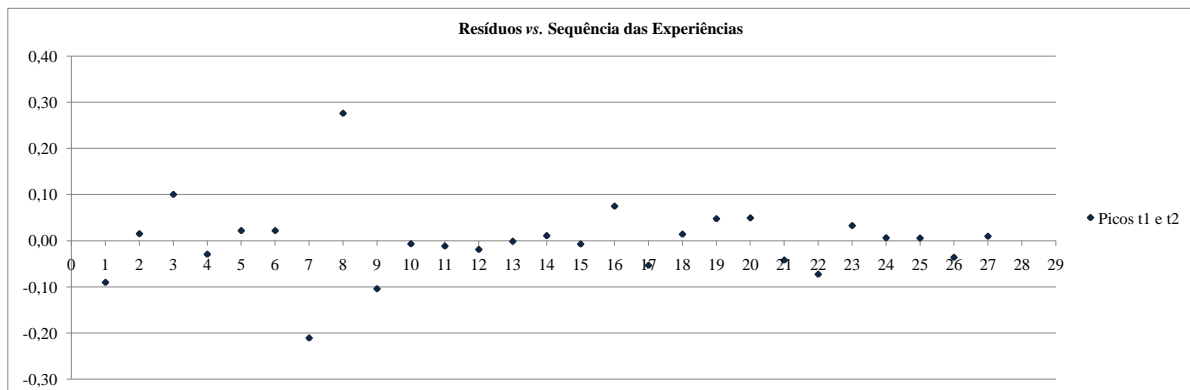


Figura 4.18: Resíduos vs. Sequência das Experiências -  $t_1$  e  $t_2$

- Homogeneidade da variância

A figura 4.19, permite verificar se a variância é constante. Analisando o resultado obtido, verifica-se que para valores previstos superiores, os resíduos aumentam, existindo uma estrutura no gráfico. Assim, este gráfico indicia uma violação do pressuposto da homogeneidade da variância.

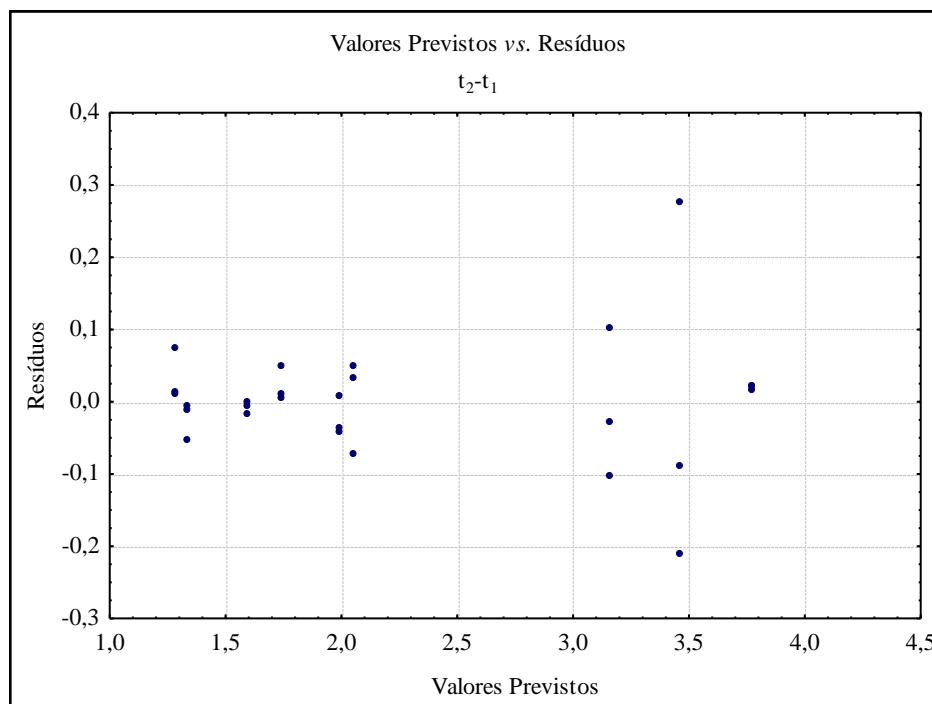


Figura 4.19: Valores Previstos vs. Resíduos -  $t_1$  e  $t_2$

- Transformação de Box e Cox

Para confirmar a necessidade de transformar os dados, calculou-se o intervalo de confiança do parâmetro de transformação, do método de Box e Cox, que se apresenta na figura 4.20.

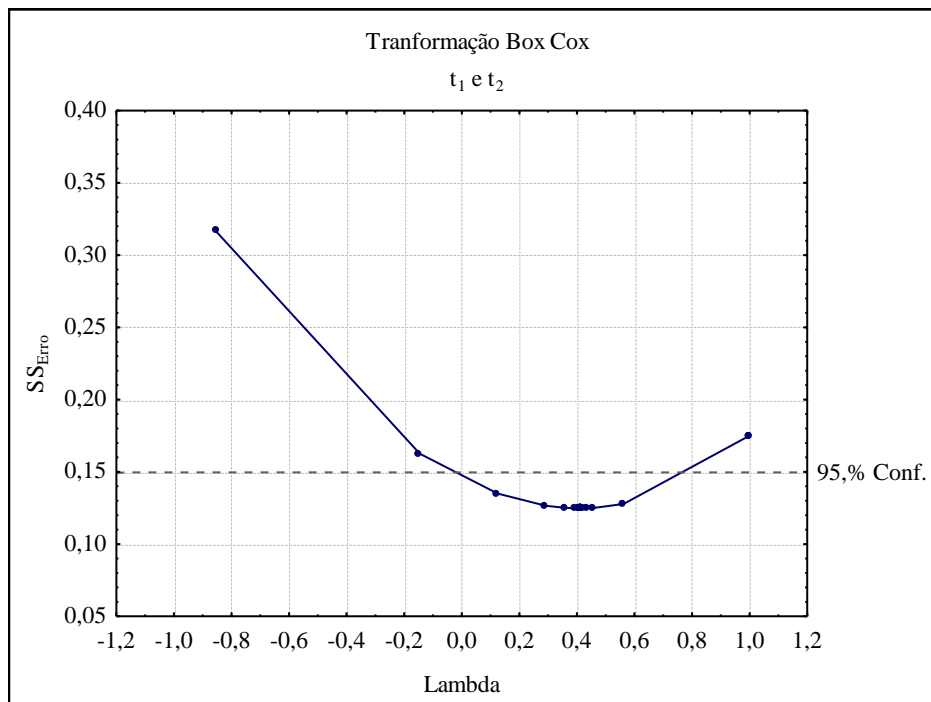


Figura 4.20: Valor de Lambda -  $t_1$  e  $t_2$

Analisando o resultado obtido, verifica-se que o intervalo de confiança não inclui a unidade ( $\lambda = 1$ ), pelo que houve necessidade de transformar os dados. Conclui-se assim que a análise de variância realizada no método de Taguchi, teve como base dados em que a variância não era constante.

Utilizando os dados transformados, repetiu-se a análise de variância. A tabela ANOVA obtida, encontra-se na tabela 4.42.

A tabela ANOVA condensada encontra-se na tabela 4.43.

Verifica-se que em termos de factores significativos, os resultados obtidos para os dados transformados, mantiveram-se quando comparados com os resultados dos dados não transformados.

Tabela 4.42: ANOVA DOE Clássico - Dados Transformados  $t_1$  e  $t_2$ 

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	8,112	1	8,112	1426
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	9,753	1	9,753	1715
<i>%TEA(L)</i>	0,5466	1	0,5466	96,10
<i>%TEA(Q)</i>	$4,311 \times 10^{-4}$	1	$4,311 \times 10^{-4}$	0,07580
<i>Temperatura(L)</i>	0,1586	1	0,1586	27,88
<i>Temperatura(Q)</i>	0,002658	1	0,002658	0,4673
<i>Fluxo(L)</i>	0,01205	1	0,01205	2,119
<i>Fluxo(Q)</i>	0,007209	1	0,007209	1,267
Erro	0,1024	18	0,005688	
Total	18,69	26		

Pela tabela 4.44, os melhores níveis dos factores são:

*Prop.Solvente*<sub>1</sub>*%TEA*<sub>1</sub>*Temperatura*<sub>1</sub>*Fluxo*<sub>3</sub>. Comparando os resultados dos dados transformados, com os resultados dos dados iniciais, verifica-se que o melhor nível do factor *Fluxo*, se alterou do nível 1 para o nível 3.

Aplicou-se o mesmo procedimento aos restantes picos adjacentes, e os resultados encontram-se no anexo I.

A tabela 4.45 apresenta os factores significativos e os melhores níveis, para todos os picos adjacentes, obtidos a partir do desenho de experiências clássico.

Comparando os resultados obtidos no método de Taguchi, tabela 4.36, com os resultados obtidos no desenho de experiências clássico, 4.45, verifica-se que os melhores níveis dos factores se mantiveram, como se esperava. Os dados iniciais foram os mesmos e o objectivo também, com a maximização da resolução. No entanto, a nível do número de factores significativos, constatou-se um aumento considerável. Este resultado está relacionado com o aumento do número de graus de liberdade. Neste caso utilizaram-se as respostas de três replicações, enquanto que no método de Taguchi utilizaram-se 9 experiências, com a razão sinal-ruído como resposta. Se se tivesse partido do desenho de experiências, a identificação dos métodos de separação, seria um processo mais complicado, e iria resultar em mais métodos de separação (para além

Tabela 4.43: ANOVA Condensada DOE Clássico - Dados Transformados  $t_1$  e  $t_2$ 

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	8,112	1	8,112	1431
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	9,753	1	9,753	1720
<i>%TEA(L)</i>	0,5466	1	0,5466	96,41
<i>Temperatura(L)</i>	0,1586	1	0,1586	27,97
Erro	0,1247	22	0,005669	
Total	18,69	26		

Tabela 4.44: Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico Dados Transformados  $t_1$  e  $t_2$ 

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	<b>2,509</b>	<b>1,584</b>	<b>1,500</b>	1,399
2	0,5630	1,419	1,427	1,390
3	1,167	1,236	1,312	<b>1,450</b>

dos dois métodos seleccionados inicialmente).

Porém, a verificação dos pressupostos da variância revelou que para 7 dos 8 desenhos de experiências, a variância não era constante, sendo necessário proceder à transformação dos dados. Este resultado revela a importância desta verificação, omitida por Taguchi.

Assim, procurou-se aplicar o método de Taguchi aos dados transformados, procedendo-se ao cálculo da razão sinal-ruído e à respectiva análise de variância.



Tabela 4.45: Factores Significativos e Melhores Níveis - Resolução DOE Clássico

	<i>Proporção Solvente</i>		<i>%TEA</i>		<i>Temperatura</i>		<i>Fluxo</i>	
	L	Q	L	Q	L	Q	L	Q
$t_1$ e $t_2$	1	1	1	1	1	1	3	3
$t_2$ e $t_3$	1	1	1	1	2	2	1	1
$t_3$ e $t_4$	1	1	2	2	2	2	3	3
$t_4$ e $t_5$	1	1	1	1	2	2	3	3
$t_5$ e $t_6$	1	1	1	1	1	1	1	1
$t_6$ e $t_7$	1	1	2	2	1	1	2	2
$t_7$ e $t_8$	3	3	1	1	1	1	3	3
$t_8$ e $t_9$	3	3	2	2	2	2	3	3

#### 4.4.5 Análise de Variância S/N - Dados Transformados

Considere-se o exemplo dos dois picos adjacentes  $t_1$  e  $t_2$ . Utilizando os dados transformados, calculados no capítulo anterior, calculou-se a razão sinal ruído. O resultado encontra-se na tabela 4.46.

Tabela 4.46: Razão Sinal-Ruído - Dados Transformados  $t_1$  e  $t_2$ 

Experiências	<i>Prop.Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>	$y_1$	$y_2$	$y_3$	S/N
1	1	1	1	1	2,755	2,755	2,750	8,797
2	1	2	2	2	2,716	2,447	2,355	7,932
3	1	3	3	3	2,356	2,195	2,255	7,105
4	2	1	2	3	0,7882	0,7743	0,7952	-2,094
5	2	2	3	1	0,5078	0,4241	0,4284	-6,956
6	2	3	1	2	0,4107	0,4660	0,4723	-6,995
7	3	1	3	2	1,245	1,202	1,195	1,681
8	3	2	1	3	1,327	1,342	1,220	2,232
9	3	3	2	1	1,020	0,9717	0,9760	-0,0998

Calculou-se a média da razão sinal-ruído, de cada nível, de cada factor, de forma a identificar os melhores níveis. O resultado encontra-se na figura 4.21.

Os melhores níveis dos factores são:

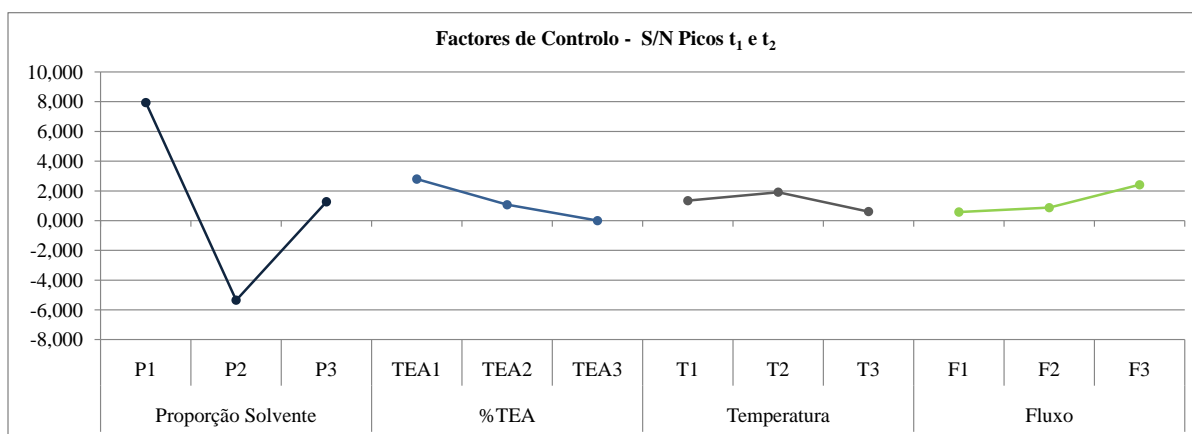


Figura 4.21: Factores de Controlo sobre a Resolução - Dados Transformados  $t_1$  e  $t_2$

$Prop.Solvente_1 \%TEA_1 Temperatura_2 Fluxo_3$ .

Aplicou-se a análise de variância à razão sinal-ruído e a tabela ANOVA saturada encontra-se na tabela 4.47.

Tabela 4.47: ANOVA considerando matriz saturada para a Resolução - Dados Transformados  $t_1$  e  $t_2$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente</i> (L)	66,91	1	66,91	
<i>Proporção Solvente</i> (Q)	197,4	1	197,4	
<i>%TEA</i> (L)	11,57	1	11,57	
<i>%TEA</i> (Q)	0,1841	1	0,1841	
<i>Temperatura</i> (L)	0,7990	1	0,7990	
<i>Temperatura</i> (Q)	1,722	1	1,722	
<i>Fluxo</i> (L)	4,978	1	4,978	
<i>Fluxo</i> (Q)	0,7579	1	0,7579	
Erro	-	-	-	
Total	284,3	8		

Condensou-se a tabela ANOVA até que só existissem factores significativos, tabela 4.48.

Verifica-se que as componentes linear e quadrática da proporção do solvente, e a componente linear da *%TEA* são significativas.

Repetiu-se o mesmo procedimento para os restantes picos adjacentes, excepto para  $t_8$  e  $t_9$

Tabela 4.48: ANOVA Condensada Resolução - Dados Transformados  $t_1$  e  $t_2$ 

Factor	SS	df	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	66,91	1	66,91	39,63	22,81%
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	197,4	1	197,4	116,9	68,88%
<i>%TEA(L)</i>	11,57	1	11,57	6,851	3,49%
Erro	8,441	5	1,688		
Total	284,3	8			

uma vez que neste caso a variância era constante, e os resultados encontram-se no anexo I.

Na tabela 4.49 encontram-se os melhores níveis e os factores significativos de todos os picos adjacentes.

Tabela 4.49: Factores Significativos e Melhores Níveis - Resolução Dados Transformados

	<i>Proporção Solvente</i>		<i>%TEA</i>		<i>Temperatura</i>		<i>Fluxo</i>	
	L	Q	L	Q	L	Q	L	Q
$t_1$ e $t_2$	1	1	1	1	2	2	3	3
$t_2$ e $t_3$	3	3	2	2	1	1	3	3
$t_3$ e $t_4$	1	1	2	2	2	2	3	3
$t_4$ e $t_5$	1	1	1	1	2	2	3	3
$t_5$ e $t_6$	3	3	1	1	1	1	3	3
$t_6$ e $t_7$	1	1	3	3	1	1	2	2
$t_7$ e $t_8$	3	3	1	1	1	1	1	1
$t_8$ e $t_9$	3	3	2	2	2	2	3	3

A utilização dos dados transformados provocou uma redução do número de factores significativos, e alterou nalguns casos os melhores níveis dos factores. Da mesma forma que para o método de Taguchi sem dados transformados, juntaram-se as combinações de níveis encontrados, no menor número de métodos de separação possível. A tabela 4.50 foi utilizada no processo, de forma a conseguir identificar os factores mais significativos.

Identificaram-se dois métodos, utilizando o mesmo procedimento dos dados não transformados, seleccionando os níveis “económicos” sempre que possível:

Tabela 4.50: Selecção Métodos - Dados Transformados

	<i>Proporção Solvente</i>				<i>%TEA</i>				<i>Temperatura</i>				<i>Fluxo</i>			
	L	$\rho$	Q	$\rho$	L	$\rho$	Q	$\rho$	L	$\rho$	Q	$\rho$	L	$\rho$	Q	$\rho$
$t_1$ e $t_2$	1	22,81%	1	68,88%	1	3,49%	1	-	2	-	2	-	3	-	3	-
$t_2$ e $t_3$	3	-	3	-	2	-	2	-	1	-	1	-	3	66,18%	3	-
$t_3$ e $t_4$	1	12,19%	1	62,57%	2	-	2	-	2	-	2	-	3	8,29%	3	-
$t_4$ e $t_5$	1	28,47%	1	27,38%	1	15,88%	1	-	2	18,76%	2	-	3	-	3	-
$t_5$ e $t_6$	3	45,42%	3	-	1	17,42%	1	2,13%	1	2,31%	1	21,77%	3	-	3	0,06%
$t_6$ e $t_7$	1	-	1	56,72%	2	-	2	-	1	-	1	-	3	-	3	-
$t_7$ e $t_8$	3	44,58%	3	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-
$t_8$ e $t_9$	3	40,78%	3	-	2	-	2	-	2	-	2	-	3	-	3	-

• *Prop.Solvente*<sub>1</sub>*%TEA*<sub>1</sub>*Temperatura*<sub>2</sub>*Fluxo*<sub>3</sub>:  $t_1$  e  $t_2$ ,  $t_3$  e  $t_4$ ,  $t_4$  e  $t_5$ ,  $t_6$  e  $t_7$ ;

• *Prop.Solvente*<sub>3</sub>*%TEA*<sub>1</sub>*Temperatura*<sub>1</sub>*Fluxo*<sub>3</sub>:  $t_2$  e  $t_3$ ,  $t_5$  e  $t_6$ ,  $t_7$  e  $t_8$ ,  $t_8$  e  $t_9$ ;

Verifica-se que o segundo método é igual ao segundo método identificado para os dados não transformados, ainda que neste caso separe mais compostos. O primeiro método é diferente do método identificado no caso dos dados não transformados. A utilização dos dados transformados resultou em conclusões bastante diferentes, pelo que se pode afirmar que a verificação dos pressupostos da análise de variância pode alterar por completo os resultados finais.

Relativamente ao primeiro método, os níveis dos factores não correspondem a uma combinação de factores conhecida, e consequentemente a ordem de saída dos compostos é desconhecida. Assim, foi necessário partir do pressuposto que esta combinação de factores tem o mesmo efeito que outra experiência conhecida, nomeadamente a experiência 1. Na experiência 1 a *Proporção do Solvente* e a *%TEA* também estão no nível 1, existindo diferenças na *Temperatura* e no *Fluxo*. Considerando a experiência 1, recorrendo à tabela 4.27, assume-se que o método 1 separa os seguintes isocianatos: 2.6-TDI, 4.4'-MDI, Ciclohexil, Fenil, PI, HDI e NDI. Ou seja, apesar de se ter seleccionado menos conjuntos de picos adjacentes, obteve-se os mesmos isocianatos para o método 1. No método 2 separa-se o 2.4-TDI e o Dímero.

Realizaram-se experiências de confirmação para os resultados obtidos, nas mesmas condições que para os resultados dos dados não transformados. As experiências de confirmação irão permitir identificar os métodos que permitem separar da melhor forma os isocianatos, se os métodos provenientes dos dados iniciais ou se os métodos provenientes dos dados transformados.

Calculou-se o intervalo de confiança para a razão sinal-ruído de cada dois picos adjacentes,

pela equação (2.81) e os resultados encontram-se na tabela 4.51. Os cálculos das experiências

Tabela 4.51: Intervalos de Confianças - Resolução Dados Transformados

Transformados		Valor Esperado	Intervalo Confiança
$t_2$ e $t_3$	S/N	-4,704	$[-9,196; -0,2117]$
$t_3$ e $t_4$	S/N	17,80	$[14,72; 20,88]$
$t_4$ e $t_5$	S/N	9,002	$[-0,7862; 18,79]$
$t_5$ e $t_6$	S/N	1,657	$[1,577; 1,737]$
$t_6$ e $t_7$	S/N	4,331	$[-18,25; 26,91]$
$t_7$ e $t_8$	S/N	15,65	$[-2,669; 33,96]$
$t_8$ e $t_9$	S/N	24,09	$[14,65; 33,54]$

de confirmação encontram-se no anexo J e a análise dos resultados encontra-se no capítulo que se segue.

## 4.5 Experiências de Confirmação

### 4.5.1 Método 1 - Separação de 6 Isocianatos

Este método permitia separar os isocianatos 2.6-TDI, 4.4'-MDI, Fenil, Ciclohexil, PI, HDI e NDI. Na realização das experiências de confirmação verificou-se que, ao contrário do que acontecia na experiência 1, dos resultados obtidos para a características estática, os picos de 2.6-TDI e NDI estavam sobrepostos. Neste caso, tanto 2.6-TDI como NDI estavam a sair aos 13 minutos, enquanto que nos resultados obtidos inicialmente o isocianato 2.6-TDI estava a sair aos 3 minutos. Assim, foi necessário retirar este isocianato do método 1, e passar a separar este composto no método 2.

Ou seja, o método 1 passou a separar: 4.4'-MDI, Fenil, Ciclohexil, PI, HDI e NDI. Realizaram-se novamente as experiências de confirmação, com três réplicas e duas repetições. Os resultados obtidos para a mistura dos isocianatos encontram-se no anexo J.

Os resultados das experiências para a separação dos isocianatos individualmente, foram utilizados para identificar os picos de cada isocianato, como se pode verificar na figura 4.22. Cada cor representa um isocianato diferente.

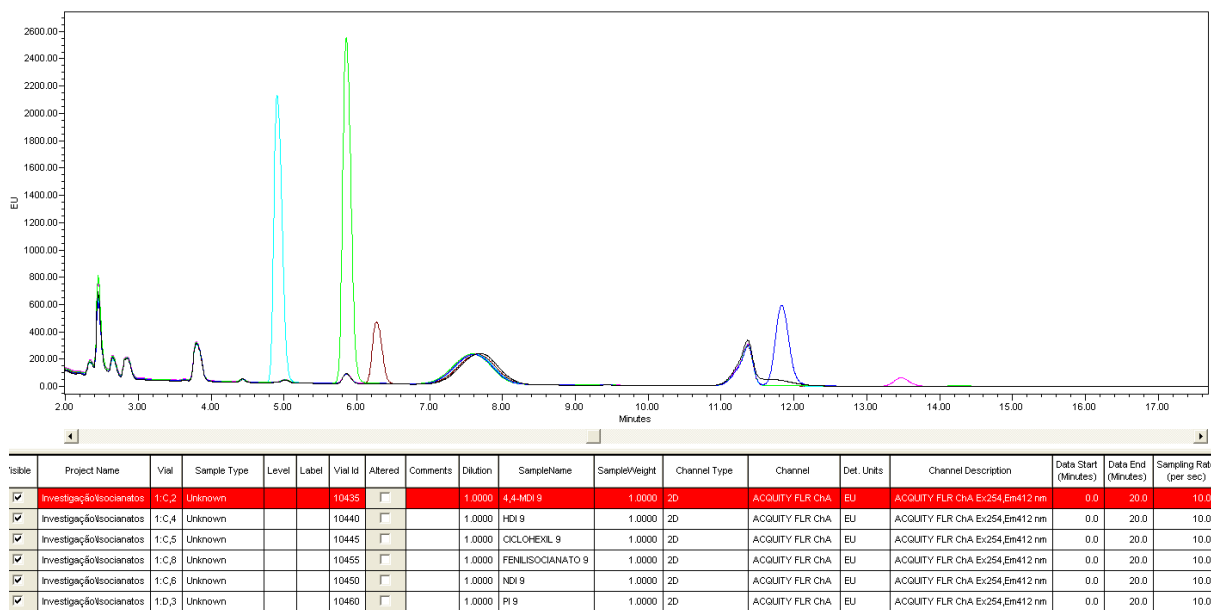


Figura 4.22: Identificação dos Isocianatos

Na figura 4.23, encontra-se o cromatograma da separação da mistura dos isocianatos que o método 1 separa, nas condições do método 1, para uma concentração de 9ppm.

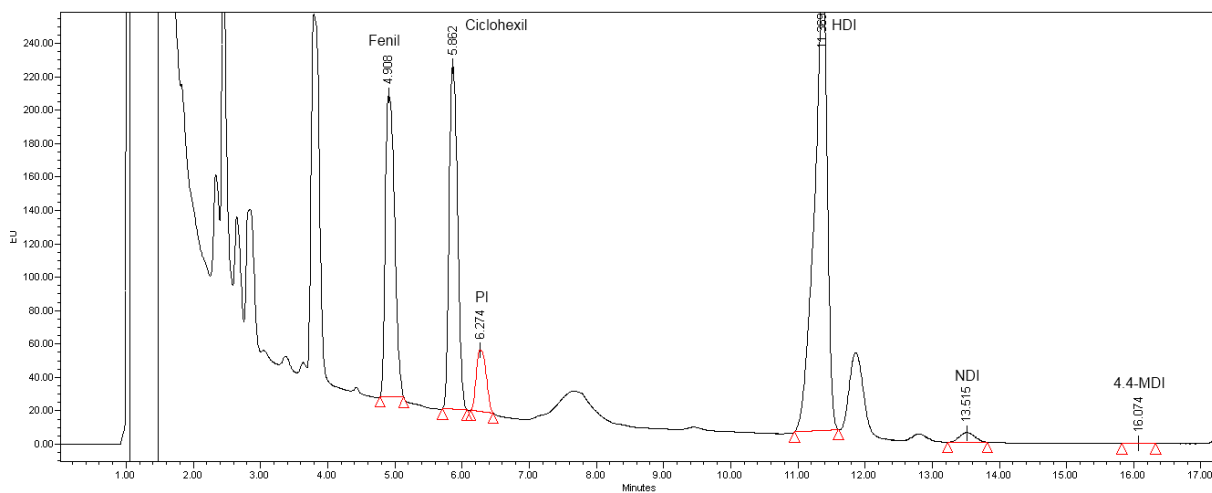


Figura 4.23: Cromatograma Método 1

Constatou-se que a ordem de saída dos compostos se manteve, à exceção do isocianato 4,4'-MDI, que passou a sair por último. A alteração da ordem de saída deste isocianato pode estar relacionada com o tempo que decorreu desde o fim das experiências até à realização das experiências de confirmação. Uma vez que a coluna não esteve em funcionamento durante algum tempo, é possível que a retenção dos compostos se tenha alterado.

Calculou-se a razão sinal-ruído e a sensibilidade para a área, tendo-se obtido os resultados

apresentados na tabela 4.52.

Tabela 4.52: Razão Sinal-Ruído Método 1 - Área

	$\beta$	$S/N$
Fenil	1,759	-2,072
Ciclohexil	1,774	-2,227
PI	0,3583	-3,433
HDI	4,535	-10,61
NDI	0,08761	-1,632
4.4'-MDI	0,007573	-3,542

Os níveis dos factores do método 1 não correspondem aos melhores níveis que permitem a redução da variabilidade de todos os isocianatos. Uma vez que os intervalos de confiança para a área foram calculados para os melhores níveis estabelecidos para a área, não é de estranhar que os valores encontrados para a razão sinal-ruído da área não se encontrem dentro dos intervalos de confiança (da tabela 4.26). Já em relação à sensibilidade, verifica-se que para o isocianato HDI o valor obtido na experiência de confirmação encontra-se dentro do intervalo de confiança ( $\beta = 4,545 \in [4,342; 8,665]$ ).

Este resultado está de acordo com o que foi determinado na análise da característica dinâmica, uma vez que os melhores níveis para o isocianato HDI correspondem aos níveis dos factores do método 1. O nível 1 do *Fluxo* era significativo para a sensibilidade, e neste caso verificou-se que foi possível aumentar a resolução e aumentar a sensibilidade em simultâneo.

Calculou-se a resolução dos picos adjacentes, e a respectiva razão sinal-ruído. Os resultados encontram-se descritos na tabela 4.53.

Analisando os resultados da tabela 4.53, verifica-se que se conseguiu separar todos os picos, uma vez que as resoluções são, em todos os casos, superiores a 1. Apenas para os picos adjacentes Fenil e Ciclohexil não se obteve uma resolução superior a 1,5. No entanto, sabe-se que para resoluções superiores a 1, os picos estão bem separados.

Para comparar os valores obtidos, com os intervalos de confiança calculados, é necessário saber que na tabela 4.38,  $t_2$  e  $t_3$  correspondem a 4.4'-MDI e Fenil, que  $t_3$  e  $t_4$  são Fenil e Ciclohexil, que  $t_4$  e  $t_5$  são Ciclohexil a PI, que  $t_5$  e  $t_6$  correspondem a PI e HDI e, por fim, que  $t_6$  e  $t_7$  correspondem a HDI e NDI. Assim, verifica-se que para comparar os resultados obtidos

Tabela 4.53: Razão Sinal-Ruído Método 1 - Resolução

	y1	y2	y3	$\bar{y}$	$S/N$
Fenil e Ciclohexil	3,137	2,690	2,641	2,823	8,937
Ciclohexil e PI	1,397	1,194	1,210	1,267	1,991
PI e HDI	13,54	10,72	10,82	11,69	21,21
HDI e NDI	3,651	3,171	3,354	3,392	10,57
NDI e 4.4'-MDI	4,604	4,529	4,646	4,593	13,24

na experiência de confirmação dos picos NDI e 4.4'-MDI, não existe intervalo de confiança correspondente.

A razão sinal-ruído dos isocianatos Fenil e Ciclohexil não se encontra dentro do intervalo de confiança. A alteração dos níveis dos factores não significativos, de forma a conseguir juntar o maior número de picos adjacentes no menor número de métodos condicionou, neste caso, a maximização da razão sinal-ruído.

No caso dos picos HDI e NDI, a razão sinal-ruído calculada não está dentro do intervalo de confiança, mas está muito próximo ( $S/N = 10,57 \notin [10,75; 11,13]$ ). Mais uma vez, não se seleccionaram os melhores níveis, pelas razões referidas para o caso do Fenil e Ciclohexil.

Os resultados obtidos neste método permitem verificar que apesar de se conseguir maximizar a resolução, não foi possível reduzir significativamente a variabilidade. A quantificação dos isocianatos com este método não permitiu obter melhorias significativas.

A alteração da ordem de saída do isocianato 4.4'-MDI não permitiu validar os resultados para esse isocianato, relativamente à resolução.

## 4.5.2 Método 2 - Separação de 3 Isocianatos

Neste método separaram-se os isocianatos 2.6-TDI, 2.4-TDI e Dímero. O isocianato 2.6-TDI, como se viu na secção 4.5.1, passou para o método 2, uma vez que este estava sobreposto com o isocianato NDI no método 1.

Os resultados obtidos no método 2, encontram-se no anexo J. O cromatograma correspondente encontra-se na figura 4.24, para a concentração de 9ppm.

A figura 4.24 permite verificar que a ordem de saída dos compostos se manteve, para 2.4-



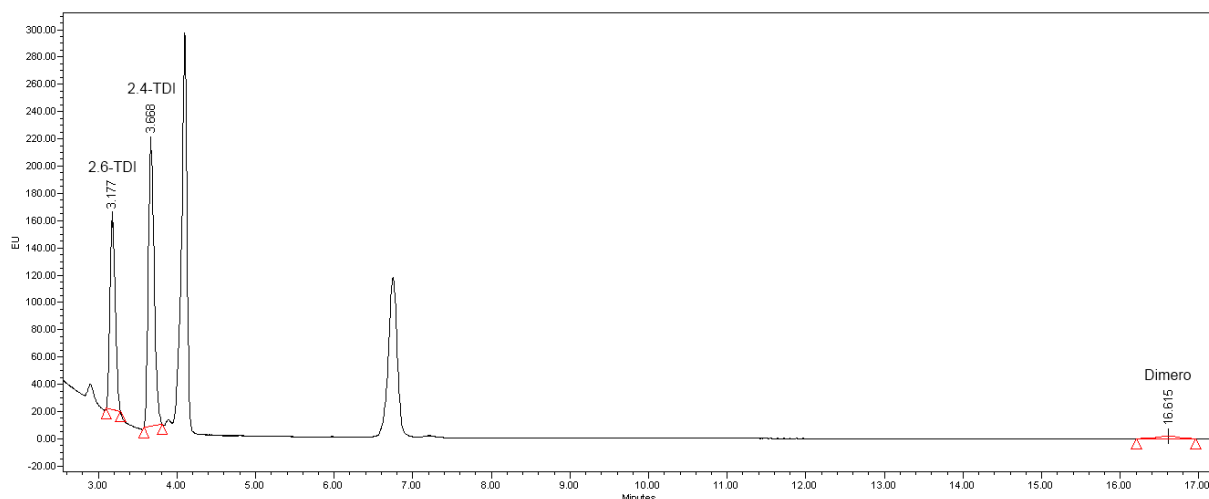


Figura 4.24: Cromatograma Método 2

TDI e Dímero, e que 2.6-TDI é o primeiro isocianato a ser separado.

Calculou-se a razão sinal-ruído, assim como a sensibilidade, para a área dos isocianatos separados por este método. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.54.

Tabela 4.54: Razão Sinal-Ruído Método 2 - Área

	$\beta$	$S/N$
2.6-TDI	0,7441	14,45
2.4-TDI	1,469	-7,457
Dímero	0,03426	6,092

Verifica-se que para todos os isocianatos deste método, os valores obtidos para  $\beta$  e  $S/N$ , encontram-se fora dos intervalos de confiança calculados. Da mesma forma que no caso do método 1, os níveis do método 2, são diferentes dos melhores níveis determinados para a área dos isocianatos.

Calculou-se a resolução dos picos adjacentes e a respectiva razão sinal-ruído, e o resultado encontra-se na tabela 4.55.

Tabela 4.55: Razão Sinal-Ruído Método 2 - Resolução

	y1	y2	y3	$\bar{y}$	$S/N$
2.6-TDI e 2.4-TDI	2,169	2,392	2,273	2,278	7,131
2.4-TDI e Dímero	25,52	26,03	27,42	26,32	28,40

Analisando os resultados da tabela 4.55 é possível constatar que a resolução é para cada dois picos adjacentes superior a 1,5.

Não é possível comparar o resultado obtido para os picos 2.6-TDI e 4.4'-MDI com um intervalo de confiança, uma vez que o isocianato 2.6-TDI saiu a um tempo de retenção diferente na análise inicial. No entanto, para os isocianatos 2.4-TDI e Dímero verifica-se que a razão sinal-ruído se encontra dentro do intervalo de confiança correspondente a  $t_8$  e  $t_9$  da tabela 4.38 ( $S/N = 28,40 \in [14,65;33,54]$ ).

Assim, conclui-se que foi possível separar correctamente os picos, ainda que não se tenha minimizado a variabilidade da área.

### 4.5.3 Método 3 - Separação de 6 Isocianatos (Dados Transformados)

No caso dos dados transformados, sabe-se que os isocianatos separados se mantiveram iguais ao método 1, ou seja, Fenil, Ciclohexil, PI, HDI, NDI, 4.4'-MDI e 2.6-TDI. Verificou-se novamente que os isocianatos 2.6-TDI e NDI se sobrepunham, pelo que foi necessário incluir o isocianato 2.6-TDI no método 2.

Os resultados obtidos encontram-se no anexo J. A figura 4.25 apresenta o cromatograma do método 3.

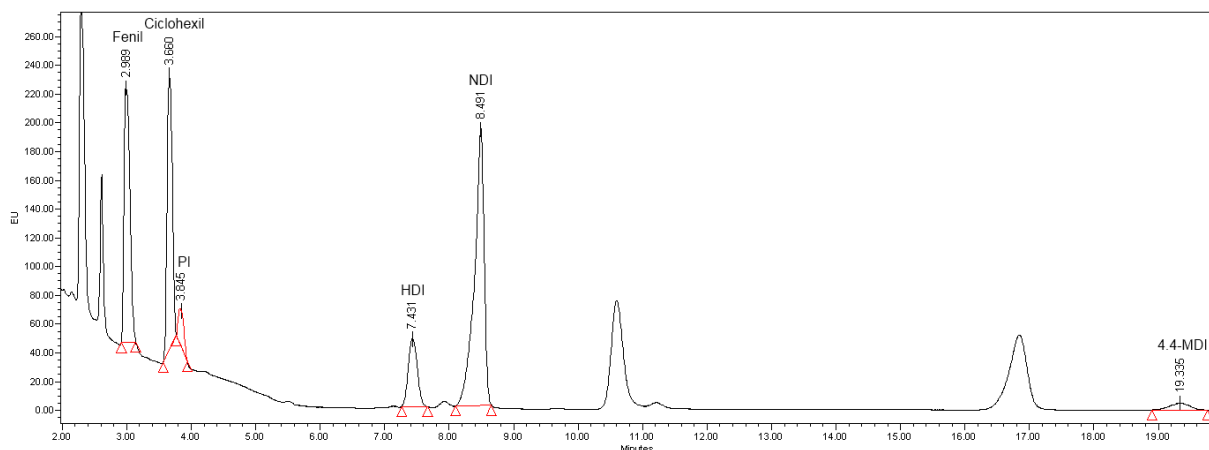


Figura 4.25: Cromatograma Método 3

Verifica-se que os isocianatos mantiveram a mesma ordem de saída do método 1, resultado esperado, uma vez que os métodos foram baseados na mesma experiência.

Calculou-se a razão sinal-ruído para a resolução dos isocianatos, e o resultado encontra-se na tabela 4.56. A comparação dos resultados obtidos para a área com o respectivo intervalo de

confiança, não se aplica uma vez que não se utilizaram os dados transformados para analisar a área dos isocianatos.

Tabela 4.56: Razão Sinal-Ruído Método 3 - Resolução

	y1	y2	y3	$\bar{y}$	$S/N$
Fenil e Ciclohexil	3,243	3,136	3,112	3,164	10,00
Ciclohexil e PI	1,007	0,9802	0,9846	0,9907	-0,08325
PI e HDI	13,69	13,33	13,01	13,34	22,50
HDI e NDI	3,482	2,129	2,077	2,563	7,489
NDI e 4.4'-MDI	23,24	16,74	15,62	18,53	24,99

Analisando os resultados da tabela 4.56, verifica-se que para os picos Ciclohexil e PI, a resolução é inferior a 1 em duas réplicas, e os picos estão razoavelmente bem separados. Sabe-se no entanto que quando um pico é bastante inferior em altura em relação ao outro pico adjacente, obter uma resolução superior a 1 é particularmente importante. A diferença na altura dos picos pode ser analisada em pormenor, no cromatograma da figura 4.26.

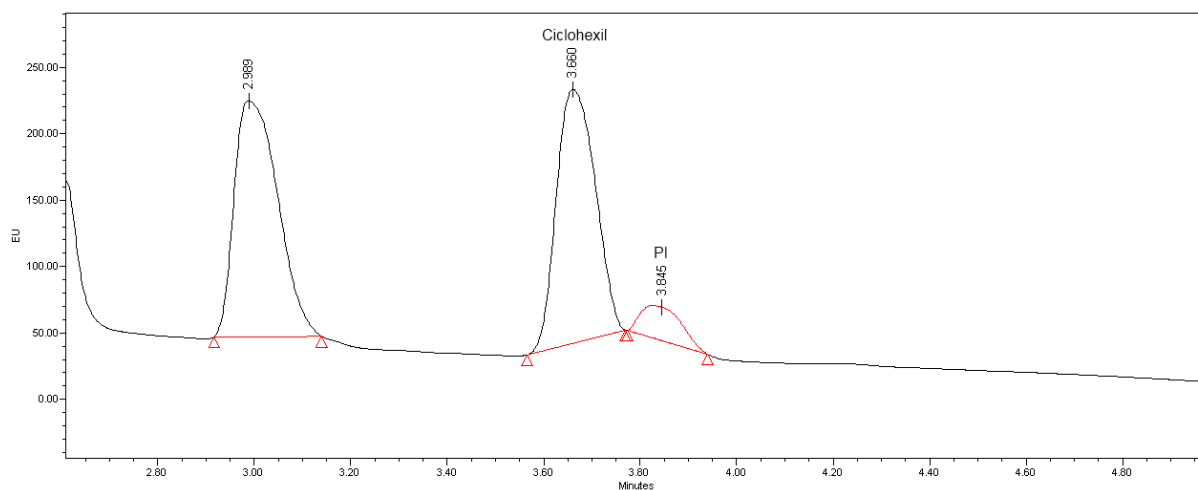


Figura 4.26: Método 3 - PI e Ciclohexil

A razão sinal-ruído dos isocianatos Fenil e Ciclohexil encontra-se fora do intervalo de confiança da tabela 4.51 ( $S/N = 10,00 \notin [14,72; 20,88]$ ). O mesmo acontece com os picos PI e HDI. E os picos NDI e 4.4'-MDI não podem ser comparados com um intervalo de confiança, uma vez que o pico 4.4'-MDI saiu a um tempo de retenção diferente.

Os resultados obtidos para o método 3 permitem concluir que a utilização dos dados transformados não melhorou os resultados obtidos. Inclusivamente, verificou-se que a resolução dos picos adjacentes Ciclohexil e PI diminuiu, quando comparando com os resultados do método 1.

Como não houve necessidade de transformar os dados da resolução para os isocianatos 2.4-TDI e Dímero, os resultados do método 2 mantêm-se.

## 5

# Conclusões e Recomendações

Neste capítulo relembram-se os objectivos iniciais da dissertação e apresentam-se as conclusões encontradas. Apresentam-se recomendações no sentido de continuar a melhorar os resultados obtidos.

O objectivo principal desta dissertação passava pela identificação do menor número de métodos, que permitiam qualificar correctamente os isocianatos. Adicionalmente, pretendia-se descobrir os métodos de separação que reduziam a variabilidade da área detectada. Procurou-se também avaliar o desempenho do equipamento.

## 5.1 Objectivos da Investigação: Sumário de Conclusões

### 5.1.1 Objectivo 1: Avaliação do Equipamento de Medição

De forma a avaliar o desempenho do equipamento de medição fez-se um estudo de repetibilidade e reprodutibilidade. Participaram no estudo 3 operadores que recolheram os dados relativos ao tempo de retenção de cada isocianato, para concentrações de 3ppm e 9ppm. Durante o estudo R&R mantiveram-se as condições de separação dos compostos.

A análise gráfica permitiu concluir que apesar de não existirem causas especiais de variação, o sistema não conseguia detectar pequenas variações entre as experiências. Esta conclusão foi verdadeira para todos os isocianatos, excepto para o Dímero, onde mais de metade dos pontos se encontravam fora dos limites da carta de controlo de médias. A alteração da resolução do equipamento não era uma possibilidade, pelo que se continuou o estudo R&R.

A partir da análise numérica foi possível concluir que para sete dos nove isocianatos o

equipamento era não aceitável, com percentagens de repetibilidade e reprodutibilidade muito superiores a 30%. As excepções permaneceram no Dímero e no 4.4'-MDI. Os resultados obtidos revelaram que, ao contrário do que foi especulado inicialmente, o operador não influencia a qualificação dos isocianatos, relativamente à leitura do tempo de retenção. A variação foi sempre superior para a repetibilidade, ou seja, foi proveniente do instrumento e não do operador. Adicionalmente, verificou-se que o sistema de medição apenas consegue distinguir mais de 5 classes de dados para os isocianatos 4.4'-MDI e Dímero, e só para estes isocianatos é recomendável utilizar este sistema de medição.

A análise de variância baseada no modelo matemático clássico permitiu concluir que a interacção Operador/Experiência não era significativa para os nove isocianatos. Assim, foi possível aplicar o modelo matemático para cadeias hierárquicas e verificou-se que, à semelhança do que aconteceu para a análise numérica, o Dímero apresentou uma percentagem de repetibilidade e reprodutibilidade superior a 30%. Nesta análise, as percentagens de variação foram sempre superiores às percentagens de variação determinadas na análise numérica. A análise do número de classes indicou que o sistema era recomendável apenas para o Dímero.

As três análises realizadas, (gráfica, numérica e de variância), apresentam conclusões semelhantes, indicadoras de que o sistema necessitava de ser aperfeiçoado/melhorado e optimizado para a medição dos tempos de retenção.

No entanto, esta conclusão pode estar relacionada com o número reduzido de experiências realizadas no estudo R&R. O número de experiências foi condicionado pelo tempo de realização de cada experiência e pela disponibilidade do equipamento e dos operadores.

### **5.1.2 Objectivo 2: Redução da Variabilidade da Área**

Aplicou-se o método de Taguchi para características dinâmicas à área do pico com o objectivo de identificar para cada isocianato, a melhor combinação de factores que permitiam reduzir a variabilidade da área. A combinação de factores era aplicável a uma amplitude de valores da concentração inicial de cada composto, de 3ppm a 9ppm. Não se identificaram factores de ruído, uma vez que as condições de realização das experiências se mantinham estáveis.

Utilizou-se a análise de respostas médias que permitiu concluir que as combinações de factores, que permitem reduzir a variabilidade e aumentar a sensibilidade, para cada isocianato são:

- 2.6-TDI: *Proporção Solvente<sub>2</sub> %TEA<sub>2</sub> Temperatura<sub>2</sub> Fluxo<sub>2</sub>*
- 4.4'-MDI: *Proporção Solvente<sub>2</sub> %TEA<sub>1</sub> Temperatura<sub>3</sub> Fluxo<sub>1</sub>*
- 2.4-TDI: *Proporção Solvente<sub>3</sub> %TEA<sub>3</sub> Temperatura<sub>2</sub> Fluxo<sub>1</sub>*
- HDI: *Proporção Solvente<sub>1</sub> %TEA<sub>1</sub> Temperatura<sub>1</sub> Fluxo<sub>1</sub>*
- Ciclohexil: *Proporção Solvente<sub>1</sub> %TEA<sub>2</sub> Temperatura<sub>3</sub> Fluxo<sub>1</sub>*
- NDI: *Proporção Solvente<sub>3</sub> %TEA<sub>3</sub> Temperatura<sub>1</sub> Fluxo<sub>1</sub>*
- Dímero: *Proporção Solvente<sub>3</sub> %TEA<sub>2</sub> Temperatura<sub>2</sub> Fluxo<sub>2</sub>*
- Fenil: *Proporção Solvente<sub>3</sub> %TEA<sub>1</sub> Temperatura<sub>3</sub> Fluxo<sub>2</sub>*
- PI: *Proporção Solvente<sub>2</sub> %TEA<sub>3</sub> Temperatura<sub>1</sub> Fluxo<sub>1</sub>*

Apesar de se ter utilizado a análise das respostas médias na identificação dos factores significativos, a análise de variância realizada posteriormente, permitiu obter resultados mais fiáveis, pelo que estes serão apresentados em seguida.

Aplicou-se a análise de variância, utilizando polinómios ortogonais, e apesar de os melhores níveis dos factores serem iguais aos níveis identificados na análise das médias, os factores significativos seleccionados foram substancialmente diferentes. Tendo-se utilizado a sensibilidade como factor de ajuste, o resultado final da análise de variância foi diferente da análise de respostas médias. Obtiveram-se as seguintes combinações de factores:

- 2.6-TDI: *Proporção Solvente<sub>1</sub> %TEA<sub>2</sub> Temperatura<sub>2</sub> Fluxo<sub>2</sub>*
- 4.4'-MDI: *Proporção Solvente<sub>3</sub> %TEA<sub>1</sub> Temperatura<sub>3</sub> Fluxo<sub>1</sub>*
- 2.4-TDI: *Proporção Solvente<sub>3</sub> %TEA<sub>3</sub> Temperatura<sub>2</sub> Fluxo<sub>3</sub>*
- HDI: *Proporção Solvente<sub>1</sub> %TEA<sub>1</sub> Temperatura<sub>1</sub> Fluxo<sub>1</sub>*
- Ciclohexil: *Proporção Solvente<sub>1</sub> %TEA<sub>2</sub> Temperatura<sub>2</sub> Fluxo<sub>1</sub>*
- NDI: *Proporção Solvente<sub>3</sub> %TEA<sub>3</sub> Temperatura<sub>1</sub> Fluxo<sub>1</sub>*
- Dímero: *Proporção Solvente<sub>2</sub> %TEA<sub>2</sub> Temperatura<sub>2</sub> Fluxo<sub>1</sub>*

- Fenil: *Proporção Solvente*<sub>3</sub> *%TEA*<sub>1</sub> *Temperatura*<sub>2</sub> *Fluxo*<sub>3</sub>
- PI: *Proporção Solvente*<sub>2</sub> *%TEA*<sub>2</sub> *Temperatura*<sub>1</sub> *Fluxo*<sub>1</sub>

Verifica-se que as combinações de factores encontradas para cada isocianato são diferentes entre si. Assim, a identificação de um método que permita reduzir a variabilidade de todos os isocianatos em conjunto não é possível. As combinações determinadas terão maior aplicabilidade para cada isocianato individualmente, e não na mistura dos factores.

### 5.1.3 Objectivo 3: Maximização da resolução de picos adjacentes

Aplicou-se o método de Taguchi para características estáticas à resolução de dois picos adjacentes. A resolução resultou de um cálculo indirecto, realizado a partir dos dados recolhidos para o tempo de retenção e para a largura do pico. Os dados foram recolhidos para uma concentração dos compostos de 9ppm. A ordem de saída dos compostos foi variando de acordo com os níveis dos factores. Aplicou-se um método de Taguchi a cada dois picos adjacentes.

Inicialmente, utilizou-se a análise de respostas médias que permitiu encontrar os melhores níveis dos factores como se indica em seguida:

- $t_1$  e  $t_2$ : *Proporção Solvente*<sub>1</sub> *%TEA*<sub>1</sub> *Temperatura*<sub>1</sub> *Fluxo*<sub>3</sub>
- $t_2$  e  $t_3$ : *Proporção Solvente*<sub>1</sub> *%TEA*<sub>1</sub> *Temperatura*<sub>2</sub> *Fluxo*<sub>1</sub>
- $t_3$  e  $t_4$ : *Proporção Solvente*<sub>1</sub> *%TEA*<sub>2</sub> *Temperatura*<sub>2</sub> *Fluxo*<sub>3</sub>
- $t_4$  e  $t_5$ : *Proporção Solvente*<sub>1</sub> *%TEA*<sub>1</sub> *Temperatura*<sub>2</sub> *Fluxo*<sub>3</sub>
- $t_5$  e  $t_6$ : *Proporção Solvente*<sub>1</sub> *%TEA*<sub>1</sub> *Temperatura*<sub>1</sub> *Fluxo*<sub>1</sub>
- $t_6$  e  $t_7$ : *Proporção Solvente*<sub>1</sub> *%TEA*<sub>2</sub> *Temperatura*<sub>2</sub> *Fluxo*<sub>2</sub>
- $t_7$  e  $t_8$ : *Proporção Solvente*<sub>3</sub> *%TEA*<sub>1</sub> *Temperatura*<sub>1</sub> *Fluxo*<sub>3</sub>
- $t_8$  e  $t_9$ : *Proporção Solvente*<sub>3</sub> *%TEA*<sub>2</sub> *Temperatura*<sub>2</sub> *Fluxo*<sub>3</sub>

Não se considerou os resultados da análise das respostas médias relativamente aos factores significativos, mas sim os resultados obtidos na análise de variância com utilização de polinómios ortogonais.



A identificação dos factores significativos e o cálculo da percentagem de contribuição de cada factor, para a variação total, permitiram seleccionar dois métodos de separação. Uma vez que se pretendia encontrar o menor número de métodos possível, foi necessário dar preferência aos factores significativos com maior percentagem de contribuição. Para os factores significativos com uma percentagem de contribuição pequena atribuiu-se o nível mais económico.

Para cada método de separação foi necessário identificar os factores que cada um tinha capacidade de separar, uma vez que a ordem de saída dos picos se alterava de experiência para experiência. Assim, aproximou-se o método de separação a uma experiência conhecida e considerou-se que a ordem de saída seria a mesma. Seleccionaram-se os seguintes métodos:

- Método 1: *Proporção Solvente<sub>1</sub> %TEA<sub>1</sub> Temperatura<sub>1</sub> Fluxo<sub>1</sub>*
- Método 2: *Proporção Solvente<sub>3</sub> %TEA<sub>1</sub> Temperatura<sub>1</sub> Fluxo<sub>3</sub>*

O primeiro método separa os isocianatos: 2.6-TDI, 4.4'-MDI, HDI, NDI, Ciclohexil, Fenil e PI. E o segundo método separa os isocianatos: 2.4-TDI e Dímero.

Uma vez que Taguchi não verifica os pressupostos da análise de variância aplicou-se o desenho de experiências clássico aos resultados obtidos. O objectivo era verificar se os dados utilizados no método de Taguchi clássico respeitavam os pressupostos da análise de variância: resíduos independentes e normalmente distribuídos, com média nula e variância constante. Adicionalmente pretendia-se comparar os resultados obtidos no método de Taguchi com os resultados obtidos pelo desenho de experiências clássico.

Verificou-se que para 7 dos 8 desenhos de experiências, correspondentes aos picos adjacentes, existia necessidade de transformar os dados. Ou seja, os resíduos de 7 desenhos de experiências não apresentavam uma variância constante. Transformaram-se os dados e verificou-se que o número de factores significativos era muito elevado. Ou seja, se se tivesse recorrido ao desenho de experiências clássico, a selecção dos métodos de separação teria resultado em mais métodos de separação, o que em termos práticos iria dificultar o trabalho do analista.

Uma vez que se verificou que os dados necessitavam de ser transformados, aplicou-se novamente o método de Taguchi para características estáticas aos dados transformados.

A principal diferença entre os resultados obtidos para os dados transformados foi a alteração dos factores significativos. Consequentemente os métodos de separação encontrados também

foram diferentes:

- Método 3: *Proporção Solvente*<sub>1</sub> *%TEA*<sub>1</sub> *Temperatura*<sub>2</sub> *Fluxo*<sub>3</sub>
- Método 4: *Proporção Solvente*<sub>3</sub> *%TEA*<sub>1</sub> *Temperatura*<sub>1</sub> *Fluxo*<sub>3</sub>

O método 3 correspondia a uma experiência desconhecida, mas que se optou por aproximar à experiência 1, e como tal resultou nos mesmos compostos que tem capacidade para separar: 2.6-TDI, 4.4'-MDI, HDI, NDI, Ciclohexil, Fenil e PI. O método 4 era em tudo semelhante ao método encontrado para os dados não transformados.

De forma a validar os resultados obtidos, e a seleccionar os melhores métodos de entre os quatro métodos identificados, realizaram-se experiências de confirmação. Os resultados das experiências de confirmação foram comparados com os intervalos de confiança calculados.

A realização das experiências de confirmação permitiu verificar que os isocianatos 2.6-TDI e 4.4'-MDI saíram a tempos de retenção diferentes, quando comparados com os tempos de retenção utilizados no cálculo da resolução inicial. O isocianato 2.6-TDI passou a sair aproximadamente ao mesmo tempo de retenção do isocianato NDI e o isocianato 4.4'-MDI deixou de sair no início da corrida, para passar a sair mais tarde. Ou seja, se por um lado dois isocianatos passaram a estar sobrepostos, por outro lado alterou-se a ordem de saída dos compostos.

A solução encontrada para o isocianato 2.6-TDI passou por incluí-lo no método 2 e 4 respectivo. Não foi possível comparar os resultados obtidos para este isocianato, com um intervalo de confiança, uma vez que a ordem de saída de alterou. Relativamente ao isocianato 4.4'-MDI também não foi possível comparar os resultados obtidos para a resolução com um intervalo de confiança, porque não existia um intervalo de confiança para este isocianato e o pico adjacente correspondente.

Para o método 1 foi possível verificar que se separaram todos os picos, com resoluções superiores a 1. Para dois pares de picos adjacentes constatou-se que a razão sinal-ruído não se encontrava dentro do intervalo de confiança. Este resultado é indicador de que quando se alterou os níveis dos factores significativos, que tinham uma pequena percentagem de contribuição, se alterou significativamente a resolução desses picos adjacentes. Relativamente à área dos picos, verificou-se que apenas para o isocianato HDI foi possível reduzir a variabilidade da área, uma vez que para este isocianato os níveis do factores que permitem reduzir a variabilidade da área correspondem aos níveis que permitem maximizar a resolução.

No caso do método 2 constatou-se que para todos os isocianatos se obtiveram resoluções superiores a 1. Para os isocianatos 2.4-TDI e o Dímero, a razão sinal-ruído calculada encontra-se dentro do intervalo de confiança. Para a área do pico não se obtiveram valores dentro do intervalo de confiança, ou seja, neste caso não houve redução da variabilidade da área.

Já para o método 3 verificou-se que para os isocianatos Ciclohexil e PI a resolução foi inferior a 1. Apesar de os picos não estarem sobrepostos, sabe-se que o facto de um pico ser muito mais alto do que o outro, pode comprometer a quantificação da área dos picos. Verificou-se também que em dois pares de picos adjacentes a razão sinal-ruído calculada não se encontrava dentro dos intervalos de confiança calculados.

O método 4 manteve-se igual ao método 2, uma vez que para este não houve necessidade de transformação dos dados.

É possível assim concluir que o método 1, onde não houve transformação de dados, obteve melhores resultados que o método 3. Ou seja, em termos práticos, a transformação dos dados não resultou numa melhoria dos resultados obtidos.

O método 1 e o método 2 devem ser utilizados para qualificar correctamente os isocianatos, permitindo obter picos bem separados e contribuindo para a redução da variabilidade da área do isocianato HDI.

## **5.2 Recomendações para investigações futuras**

O estudo R&R foi aplicado ao tempo de retenção dos isocianatos. Ao longo do decorrer das experiências verificou-se que a recolha dos dados da área do pico não era tão fácil quanto a recolha dos tempos de retenção, dependendo mais do operador do que do equipamento. Para determinar a área do pico o operador tem de seleccionar o início e o fim do pico. A experiência do operador na determinação da área pode alterar significativamente a medição realizada. Assim, recomenda-se também a aplicação do estudo R&R à área uma vez que as condições de medição aparentam ter uma maior variabilidade ao nível do operador. Ainda relativamente ao estudo R&R, como já foi referido anteriormente, o reduzido número de experiências pode ter influenciado os resultados, pelo que é recomendável repetir o estudo R&R para um número de experiências superior.

Apesar de não ter sido referido em detalhe na dissertação, a preparação das experiências

também está muito dependente do operador. Este factor não foi considerado no estudo realizado porque foi sempre o mesmo operador a preparar as amostras e os solventes. Contudo, em termos laboratoriais pode haver alteração do operador que prepara as amostras. Assim, sugere-se a aplicação de um estudo R&R, onde em vez de vários operadores realizarem as medições, utilizar amostras preparadas por três operadores diferentes, e manter o mesmo operador a recolher os dados.

No planeamento do desenho de experiências não se identificaram possíveis interacções entre os factores. No entanto, se estas interacções existirem, particularmente no caso de existir uma interacção entre a Temperatura e o Fluxo, será possível compreender melhor o comportamento da separação dos compostos, e otimizar os métodos de separação encontrados.

No decorrer das experiências utilizou-se sempre a mesma mistura de solventes, denominada por uma eluição isocrática. Sabe-se no entanto que a variação contínua da composição do solvente pode permitir obter resultados totalmente diferentes, denominada por eluição com gradiente. Sugere-se a aplicação de um desenho de experiências onde se explorem as potencialidades da eluição com gradiente, com variação dos possíveis solventes e da composição da fase móvel ao longo do tempo.

Já no método de Taguchi para características dinâmicas, construiu-se um gráfico onde se utilizaram as medições por nível de sinal. Este gráfico permitiu verificar que para valores superiores da concentração a variabilidade aumentava. Ou seja, que o detector não era linear para todos os valores da escala. Este resultado indicia a necessidade de um estudo de linearidade do equipamento, neste caso do detector de sinal, que fica aqui recomendado.

Com a resolução dos picos adjacentes optimizada é agora possível concentrar os esforços na redução da variabilidade da área dos picos. Assim, sugere-se a aplicação dos métodos de separação identificados no método de Taguchi para características dinâmicas, para quantificar a área dos picos, e conseguir rectas de calibração mais fiáveis.

No decorrer da dissertação o tempo da separação dos compostos limitou o número de experiências que era possível realizar. O elevado número de experiências que ainda assim se realizaram, foram interrompidas por duas vezes, devido a uma avaria no equipamento, alargando assim a duração do decorrer do estudo. A utilização da matriz ortogonal  $L_9$  foi eficaz na medida em que permitiu obter bons resultados, para um número de experiências que, de outra

forma, seria muito superior.



# Bibliografia

Ahuja, S. e Jespersen, N. (2006), “High-pressure liquid chromatography”, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, volume 47, 1ª edição, Elsevier, págs. 485–500.

AIAG (2002), *Measurement Systems Analysis*, 3ª edição, AIAG.

Barrentine, L. B. (1991), *Concepts for R&R Studies*, 1ª edição, ASQC Quality Press.

Fowlkes, W. Y. e Creveling, C. M. (1995), *Engineering Methods for Robust Design. Using Taguchi Methods in Technology and Product Development*, 1ª edição, AddisonWesley Publishing Company.

Grumbach, E. S., Wheat, T. E., Kele, M. e Mazzeo, J. R. (2005), “Developing Columns for UPLC: Design Considerations and Recent Developments”, *Separation Science Redefined (Special Issues of LC&GC North America)*.

Heyde, C. C. e Seneta, E. (2001), *Statisticians of the centuries*, 1ª edição, Springer-Verlag New York.

Kadav, A. A. e Vora, D. N. (2008), “Stability indicating UPLC method for simultaneous determination of atorvastatin, fenofibrate and their degradation products in tablets”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, volume 48, págs. 120–126.

Meyer, V. R. (1996), *Practical High-Performance Liquid Chromatography*, 2ª edição, John Wiley Sons, Chichester.

Montgomery, D. C. (2001a), *Design and Analysis of Experiments*, 5ª edição, John Wiley & Sons, Inc.

Montgomery, D. C. (2001b), *Introduction to Statistical Quality Control*, 4ª edição, John Wiley Sons, Inc, Nova Iorque.

- Peace, G. S. (1993), *Taguchi Methods: A Hand-On Approach to Quality Engineering*, 4<sup>a</sup> edição, AddisonWesley Publishing Company.
- Pereira, Z. L. e Requeijo, J. G. (2008), *Qualidade: Planeamento e Controlo Estatístico de Processos*, Fundamentos do Desenho de Experiências, 1<sup>a</sup> edição, Prefácio, Caparica.
- Ross, P. J. (1988), *Taguchi Techniques for Quality Engineering*, 1<sup>a</sup> edição, McGraw-Hill , Inc, Singapore.
- Swartz, M. E. (2005), “Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC): An Introduction”, *Separation Science Redefined (Special Issues of LCGC North America)*.
- Tzeng, Y.-F. e Chiu, N.-H. (2003), “Two-Phase Parameter Design for the Optimisation of the Electric-Discharge Machining Process Using a Taguchi Dynamic Experiment”, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, volume 21, págs. 1005–1014.
- Wu, C. F. J. e Hamada, M. (2000), *Experiments: Planning, Analysis and Parameter Design Optimization*, 1<sup>a</sup> edição, John Wiley Sons, Inc, Nova Iorque.
- Wu, D. H., Chien, W. T. e Tsai, Y. J. (2005), “Applying Taguchi Dynamic Characteristics to the Robust Design of a Piezoelectric Sensor”, *IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, volume 52, nº 3.



# Anexo A

## Tabela de Constantes - $d_2^*$

Tabela A.1: Valores associados com a Distribuição da Amplitude Média (*Adaptado de AIAG (2002)*)

		$M$													
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$g$	1	1,414	1,912	2,239	2,481	2,673	2,830	2,963	3,078	3,179	3,269	3,350	3,424	3,491	3,553
	2	1,279	1,805	2,151	2,405	2,604	2,768	2,906	3,025	3,129	3,221	3,305	3,380	3,449	3,513
	3	1,231	1,769	2,120	2,379	2,581	2,747	2,886	3,006	3,112	3,205	3,289	3,366	3,435	3,499
	4	1,206	1,750	2,105	2,366	2,570	2,736	2,877	2,997	3,103	3,197	3,282	3,358	3,428	3,492
	5	1,191	1,739	2,096	2,358	2,563	2,730	2,871	2,992	3,098	3,192	3,277	3,354	3,424	3,488
	6	1,181	1,731	2,090	2,353	2,558	2,726	2,867	2,988	3,095	3,189	3,274	3,351	3,421	3,486
	7	1,173	1,726	2,085	2,349	2,555	2,723	2,864	2,986	3,092	3,187	3,272	3,349	3,419	3,484
	8	1,168	1,721	2,082	2,346	2,552	2,720	2,862	2,984	3,090	3,185	3,270	3,347	3,417	3,482
	9	1,164	1,718	2,080	2,344	2,550	2,719	2,860	2,982	3,089	3,184	3,269	3,346	3,416	3,481
	10	1,160	1,716	2,077	2,342	2,549	2,717	2,859	2,981	3,088	3,183	3,268	3,345	3,415	3,480
	11	1,157	1,714	2,076	2,340	2,547	2,716	2,858	2,980	3,087	3,182	3,267	3,344	3,415	3,479
	12	1,155	1,712	2,074	2,339	2,546	2,715	2,857	2,979	3,086	3,181	3,266	3,343	3,414	3,479
	13	1,153	1,710	2,073	2,338	2,545	2,714	2,856	2,978	3,085	3,180	3,266	3,343	3,413	3,478
	14	1,151	1,709	2,072	2,337	2,545	2,714	2,856	2,978	3,085	3,180	3,265	3,342	3,413	3,478
	15	1,150	1,708	2,071	2,337	2,544	2,713	2,855	2,977	3,084	3,179	3,265	3,342	3,412	3,477
$d_2 (g > 15)$		1,128	1,693	2,059	2,326	2,534	2,704	2,847	2,970	3,078	3,173	3,259	3,336	3,407	3,472



## Anexo B

### Polinómios Ortogonais

A tabela B.1 apresenta os coeficientes dos polinómios ortogonais.

Tabela B.1: Coeficientes de Polinómios Ortogonais (*Adaptado de Pereira e Requeijo (2008)*)

	Número de níveis do factor					
	2	3		4		
$c_i v$	$v = 1$	$v = 1$	$v = 2$	$v = 1$	$v = 2$	$v = 3$
$c_1 v$	-1	-1	1	-3	1	-1
$c_2 v$	1	0	-2	-1	-1	3
$c_3 v$		1	1	1	-1	-3
$c_4 v$				3	1	1



# Anexo C

## Registo de Dados para o Estudo R&R

Folha de registo de dados do Operador 1

Tabela C.1: Registo de Dados Estudo R&R

Tempo de Retenção (minutos)				Operador 1													
3ppm	2.6-TDI		4.4'-MDI		2.4-TDI		HDI		Ciclo Hexil		NDI		Dímero		Fenil		PI
R1																	
R2																	
R3																	
9ppm	2.6-TDI		4.4'-MDI		2.4-TDI		HDI		Ciclo Hexil		NDI		Dímero		Fenil		PI
R1																	
R2																	
R3																	



# Anexo D

## Dados do Estudo R&R

### D.1 Isocianato: 4.4'-MDI

TR	Peça	Concentração	Operador	Repetição	Medição
4.4'-MDI	1	3ppm	1	1	2,938
	1	3ppm	1	2	2,941
	1	3ppm	2	1	2,939
	1	3ppm	2	2	2,941
	1	3ppm	3	1	2,939
	1	3ppm	3	2	2,940
	2	3ppm	1	1	2,941
	2	3ppm	1	2	2,944
	2	3ppm	2	1	2,941
	2	3ppm	2	2	2,943
	2	3ppm	3	1	2,941
	2	3ppm	3	2	2,943
	3	3ppm	1	1	2,935
	3	3ppm	1	2	2,937
	3	3ppm	2	1	2,936
	3	3ppm	2	2	2,937
	3	3ppm	3	1	2,936
	3	3ppm	3	2	2,937
	4	9ppm	1	1	2,934
	4	9ppm	1	2	2,933
	4	9ppm	2	1	2,934
	4	9ppm	2	2	2,933
	4	9ppm	3	1	2,934
	4	9ppm	3	2	2,933
	5	9ppm	1	1	2,933
	5	9ppm	1	2	2,933
	5	9ppm	2	1	2,933
	5	9ppm	2	2	2,934
	5	9ppm	3	1	2,933
	5	9ppm	3	2	2,933
	6	9ppm	1	1	2,927
	6	9ppm	1	2	2,926
	6	9ppm	2	1	2,927
	6	9ppm	2	2	2,928
	6	9ppm	3	1	2,927
	6	9ppm	3	2	2,928

Tabela D.1: Dados Estudo R&R 4.4'-MDI

## D.2 Isocianato: 2.4-TDI

TR	Peça	Concentração	Operador	Repetição	Medição
2.4-TDI	1	3ppm	1	1	2,010
	1	3ppm	1	2	2,009
	1	3ppm	2	1	2,010
	1	3ppm	2	2	2,009
	1	3ppm	3	1	2,010
	1	3ppm	3	2	2,009
	2	3ppm	1	1	2,011
	2	3ppm	1	2	2,012
	2	3ppm	2	1	2,012
	2	3ppm	2	2	2,013
	2	3ppm	3	1	2,012
	2	3ppm	3	2	2,012
	3	3ppm	1	1	2,008
	3	3ppm	1	2	2,008
	3	3ppm	2	1	2,008
	3	3ppm	2	2	2,007
	3	3ppm	3	1	2,008
	3	3ppm	3	2	2,007
	4	9ppm	1	1	2,011
	4	9ppm	1	2	2,01
	4	9ppm	2	1	2,011
	4	9ppm	2	2	2,01
	4	9ppm	3	1	2,011
	4	9ppm	3	2	2,009
	5	9ppm	1	1	2,009
	5	9ppm	1	2	2,01
	5	9ppm	2	1	2,009
	5	9ppm	2	2	2,011
	5	9ppm	3	1	2,008
	5	9ppm	3	2	2,010
	6	9ppm	1	1	2,006
	6	9ppm	1	2	2,007
	6	9ppm	2	1	2,006
	6	9ppm	2	2	2,007
	6	9ppm	3	1	2,006
	6	9ppm	3	2	2,007

Tabela D.2: Dados Estudo R&R 2.4-TDI



## D.3 Isocianato: HDI

TR	Peça	Concentração	Operador	Repetição	Medição
HDI	1	3ppm	1	1	1,735
	1	3ppm	1	2	1,735
	1	3ppm	2	1	1,735
	1	3ppm	2	2	1,735
	1	3ppm	3	1	1,737
	1	3ppm	3	2	1,736
	2	3ppm	1	1	1,738
	2	3ppm	1	2	1,737
	2	3ppm	2	1	1,738
	2	3ppm	2	2	1,737
	2	3ppm	3	1	1,739
	2	3ppm	3	2	1,738
	3	3ppm	1	1	1,735
	3	3ppm	1	2	1,735
	3	3ppm	2	1	1,735
	3	3ppm	2	2	1,735
	3	3ppm	3	1	1,736
	3	3ppm	3	2	1,736
	4	9ppm	1	1	1,737
	4	9ppm	1	2	1,737
	4	9ppm	2	1	1,737
	4	9ppm	2	2	1,737
	4	9ppm	3	1	1,737
	4	9ppm	3	2	1,737
	5	9ppm	1	1	1,736
	5	9ppm	1	2	1,737
	5	9ppm	2	1	1,736
	5	9ppm	2	2	1,737
	5	9ppm	3	1	1,737
	5	9ppm	3	2	1,738
	6	9ppm	1	1	1,736
	6	9ppm	1	2	1,736
	6	9ppm	2	1	1,736
	6	9ppm	2	2	1,736
	6	9ppm	3	1	1,736
	6	9ppm	3	2	1,737

Tabela D.3: Dados Estudo R&R HDI

## D.4 Isocianato: Ciclohexil

TR	Peça	Concentração	Operador	Repetição	Medição
Ciclohexil	1	3ppm	1	1	1,293
	1	3ppm	1	2	1,296
	1	3ppm	2	1	1,295
	1	3ppm	2	2	1,296
	1	3ppm	3	1	1,295
	1	3ppm	3	2	1,296
	2	3ppm	1	1	1,296
	2	3ppm	1	2	1,295
	2	3ppm	2	1	1,297
	2	3ppm	2	2	1,295
	2	3ppm	3	1	1,297
	2	3ppm	3	2	1,294
	3	3ppm	1	1	1,295
	3	3ppm	1	2	1,297
	3	3ppm	2	1	1,295
	3	3ppm	2	2	1,293
	3	3ppm	3	1	1,294
	3	3ppm	3	2	1,296
	4	9ppm	1	1	1,295
	4	9ppm	1	2	1,293
	4	9ppm	2	1	1,293
	4	9ppm	2	2	1,295
	4	9ppm	3	1	1,295
	4	9ppm	3	2	1,294
	5	9ppm	1	1	1,297
	5	9ppm	1	2	1,296
	5	9ppm	2	1	1,295
	5	9ppm	2	2	1,294
	5	9ppm	3	1	1,297
	5	9ppm	3	2	1,296
	6	9ppm	1	1	1,294
	6	9ppm	1	2	1,296
	6	9ppm	2	1	1,297
	6	9ppm	2	2	1,296
	6	9ppm	3	1	1,295
	6	9ppm	3	2	1,294

Tabela D.4: Dados Estudo R&R Ciclohexil

## D.5 Isocianato: NDI

TR	Peça	Concentração	Operador	Repetição	Medição
NDI	1	3ppm	1	1	1,812
	1	3ppm	1	2	1,812
	1	3ppm	2	1	1,812
	1	3ppm	2	2	1,812
	1	3ppm	3	1	1,812
	1	3ppm	3	2	1,812
	2	3ppm	1	1	1,812
	2	3ppm	1	2	1,813
	2	3ppm	2	1	1,812
	2	3ppm	2	2	1,814
	2	3ppm	3	1	1,812
	2	3ppm	3	2	1,813
	3	3ppm	1	1	1,810
	3	3ppm	1	2	1,810
	3	3ppm	2	1	1,810
	3	3ppm	2	2	1,809
	3	3ppm	3	1	1,810
	3	3ppm	3	2	1,809
	4	9ppm	1	1	1,813
	4	9ppm	1	2	1,812
	4	9ppm	2	1	1,816
	4	9ppm	2	2	1,819
	4	9ppm	3	1	1,813
	4	9ppm	3	2	1,812
	5	9ppm	1	1	1,811
	5	9ppm	1	2	1,811
	5	9ppm	2	1	1,812
	5	9ppm	2	2	1,815
	5	9ppm	3	1	1,811
	5	9ppm	3	2	1,811
	6	9ppm	1	1	1,809
	6	9ppm	1	2	1,81
	6	9ppm	2	1	1,809
	6	9ppm	2	2	1,81
	6	9ppm	3	1	1,809
	6	9ppm	3	2	1,81

Tabela D.5: Dados Estudo R&R NDI

## D.6 Isocianato: Dímero

TR	Peça	Concentração	Operador	Repetição	Medição
Dímero	1	3ppm	1	1	6,666
	1	3ppm	1	2	6,665
	1	3ppm	2	1	6,666
	1	3ppm	2	2	6,665
	1	3ppm	3	1	6,666
	1	3ppm	3	2	6,665
	2	3ppm	1	1	6,676
	2	3ppm	1	2	6,671
	2	3ppm	2	1	6,675
	2	3ppm	2	2	6,672
	2	3ppm	3	1	6,676
	2	3ppm	3	2	6,672
	3	3ppm	1	1	6,641
	3	3ppm	1	2	6,64
	3	3ppm	2	1	6,640
	3	3ppm	2	2	6,641
	3	3ppm	3	1	6,641
	3	3ppm	3	2	6,642
	4	9ppm	1	1	6,672
	4	9ppm	1	2	6,671
	4	9ppm	2	1	6,671
	4	9ppm	2	2	6,672
	4	9ppm	3	1	6,672
	4	9ppm	3	2	6,671
	5	9ppm	1	1	6,661
	5	9ppm	1	2	6,662
	5	9ppm	2	1	6,661
	5	9ppm	2	2	6,662
	5	9ppm	3	1	6,662
	5	9ppm	3	2	6,662
	6	9ppm	1	1	6,644
	6	9ppm	1	2	6,642
	6	9ppm	2	1	6,644
	6	9ppm	2	2	6,641
	6	9ppm	3	1	6,643
	6	9ppm	3	2	6,641

Tabela D.6: Dados Estudo R&R Dímero

## D.7 Isocianato: Fenil

TR	Peça	Concentração	Operador	Repetição	Medição
Fenil	1	3ppm	1	1	1,084
	1	3ppm	1	2	1,084
	1	3ppm	2	1	1,083
	1	3ppm	2	2	1,082
	1	3ppm	3	1	1,084
	1	3ppm	3	2	1,084
	2	3ppm	1	1	1,085
	2	3ppm	1	2	1,084
	2	3ppm	2	1	1,085
	2	3ppm	2	2	1,084
	2	3ppm	3	1	1,085
	2	3ppm	3	2	1,084
	3	3ppm	1	1	1,085
	3	3ppm	1	2	1,086
	3	3ppm	2	1	1,083
	3	3ppm	2	2	1,082
	3	3ppm	3	1	1,085
	3	3ppm	3	2	1,086
	4	9ppm	1	1	1,084
	4	9ppm	1	2	1,085
	4	9ppm	2	1	1,085
	4	9ppm	2	2	1,086
	4	9ppm	3	1	1,084
	4	9ppm	3	2	1,085
	5	9ppm	1	1	1,084
	5	9ppm	1	2	1,086
	5	9ppm	2	1	1,084
	5	9ppm	2	2	1,086
	5	9ppm	3	1	1,084
	5	9ppm	3	2	1,086
	6	9ppm	1	1	1,085
	6	9ppm	1	2	1,086
	6	9ppm	2	1	1,084
	6	9ppm	2	2	1,084
	6	9ppm	3	1	1,086
	6	9ppm	3	2	1,085

Tabela D.7: Dados Estudo R&R Fenil

## D.8 Isocianato: PI

TR	Peça	Concentração	Operador	Repetição	Medição
PI	1	3ppm	1	1	1,265
	1	3ppm	1	2	1,264
	1	3ppm	2	1	1,263
	1	3ppm	2	2	1,263
	1	3ppm	3	1	1,262
	1	3ppm	3	2	1,262
	2	3ppm	1	1	1,262
	2	3ppm	1	2	1,263
	2	3ppm	2	1	1,263
	2	3ppm	2	2	1,264
	2	3ppm	3	1	1,262
	2	3ppm	3	2	1,263
	3	3ppm	1	1	1,264
	3	3ppm	1	2	1,265
	3	3ppm	2	1	1,264
	3	3ppm	2	2	1,263
	3	3ppm	3	1	1,262
	3	3ppm	3	2	1,262
	4	9ppm	1	1	1,266
	4	9ppm	1	2	1,265
	4	9ppm	2	1	1,265
	4	9ppm	2	2	1,264
	4	9ppm	3	1	1,265
	4	9ppm	3	2	1,264
	5	9ppm	1	1	1,264
	5	9ppm	1	2	1,262
	5	9ppm	2	1	1,263
	5	9ppm	2	2	1,262
	5	9ppm	3	1	1,263
	5	9ppm	3	2	1,262
	6	9ppm	1	1	1,265
	6	9ppm	1	2	1,264
	6	9ppm	2	1	1,264
	6	9ppm	2	2	1,264
	6	9ppm	3	1	1,263
	6	9ppm	3	2	1,263

Tabela D.8: Dados Estudo R&R PI

# **Anexo E**

## **Cálculos do Estudo R&R**

### **E.1 Cálculos Iniciais**

As tabelas seguintes, apresentam os resultados obtidos, seguindo a metodologia descrita no capítulo 2, para os cálculos iniciais.

Operador 1	Experiência						2.6-TDI
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	1,7890	1,7920	1,7910	1,7910	1,7910	1,7880	1,7903
2	1,7900	1,7920	1,7890	1,7920	1,7890	1,7870	1,7898
Média	1,7895	1,7920	1,7900	1,7915	1,7900	1,7875	1,7901
Amplitude	0,001	0,000	0,002	0,001	0,002	0,001	
Operador 2	Experiência						2.6-TDI
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	1,7900	1,7920	1,7900	1,7910	1,7900	1,7880	1,7902
2	1,7900	1,7930	1,7890	1,7900	1,7900	1,7870	1,7898
Média	1,7900	1,7925	1,7895	1,7905	1,7900	1,7875	1,7900
Amplitude	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	
Operador 3	Experiência						2.6-TDI
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	1,7900	1,7920	1,7900	1,7910	1,7900	1,7880	1,7902
2	1,7900	1,7920	1,7890	1,7890	1,7900	1,7870	1,7895
Média	1,7900	1,7920	1,7895	1,7900	1,7900	1,7875	1,7898
Amplitude	0,000	0,000	0,001	0,002	0,000	0,001	

Tabela E.1: Cálculos Iniciais: 2.6-TDI

Operador 1	Experiência						4.4'-MDI
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	2,9380	2,9410	2,9350	2,9340	2,9330	2,9270	2,9347
2	2,9410	2,9440	2,9370	2,9330	2,9330	2,9260	2,9357
Média	2,9395	2,9425	2,9360	2,9335	2,9330	2,9265	2,9352
Amplitude	0,003	0,003	0,002	0,001	0,000	0,001	
Operador 2	Experiência						4.4'-MDI
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	2,9390	2,9410	2,9360	2,9340	2,9330	2,9270	2,9350
2	2,9410	2,9430	2,9370	2,9330	2,9340	2,9280	2,9360
Média	2,9400	2,9420	2,9365	2,9335	2,9335	2,9275	2,9355
Amplitude	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	
Operador 3	Experiência						4.4'-MDI
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	2,9390	2,9410	2,9360	2,9340	2,9330	2,9270	2,9350
2	2,9400	2,9430	2,9370	2,9330	2,9330	2,9280	2,9357
Média	2,9395	2,9420	2,9365	2,9335	2,9330	2,9275	2,9353
Amplitude	0,001	0,002	0,001	0,001	0,000	0,001	

Tabela E.2: Cálculos Iniciais: 4.4'-MDI



Operador 1	Experiência						2.4-TDI
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	2,0100	2,0110	2,0080	2,0110	2,0090	2,0060	2,0092
2	2,0090	2,0120	2,0080	2,0100	2,0100	2,0070	2,0093
Média	2,0095	2,0115	2,0080	2,0105	2,0095	2,0065	2,0093
Amplitude	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	
Operador 2	Experiência						2.4-TDI
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	2,0100	2,0120	2,0080	2,0110	2,0090	2,0060	2,0093
2	2,0090	2,0130	2,0070	2,0100	2,0110	2,0070	2,0095
Média	2,0095	2,0125	2,0075	2,0105	2,0100	2,0065	2,0094
Amplitude	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	
Operador 3	Experiência						2.4-TDI
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	2,0100	2,0120	2,0080	2,0110	2,0080	2,0060	2,0092
2	2,0090	2,0120	2,0070	2,0090	2,0100	2,0070	2,0090
Média	2,0095	2,0120	2,0075	2,0100	2,0090	2,0065	2,0091
Amplitude	0,001	0,000	0,001	0,002	0,002	0,001	

Tabela E.3: Cálculos Iniciais: 2.4-TDI

Operador 1	Experiência						HDI
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	1,7350	1,7380	1,7350	1,7370	1,7360	1,7360	1,7362
2	1,7350	1,7370	1,7350	1,7370	1,7370	1,7360	1,7362
Média	1,7350	1,7375	1,7350	1,7370	1,7365	1,7360	1,7362
Amplitude	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	
Operador 2	Experiência						HDI
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	1,7350	1,7380	1,7350	1,7370	1,7360	1,7360	1,7362
2	1,7350	1,7370	1,7350	1,7370	1,7370	1,7360	1,7362
Média	1,7350	1,7375	1,7350	1,7370	1,7365	1,7360	1,7362
Amplitude	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	
Operador 3	Experiência						HDI
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	1,7370	1,7390	1,7360	1,7370	1,7370	1,7360	1,7370
2	1,7360	1,7380	1,7360	1,7370	1,7380	1,7370	1,7370
Média	1,7365	1,7385	1,7360	1,7370	1,7375	1,7365	1,7370
Amplitude	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	

Tabela E.4: Cálculos Iniciais: HDI

Operador 1	Experiência						Ciclohexil
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	1,2930	1,2960	1,2950	1,2950	1,2970	1,2940	1,2950
2	1,2960	1,2950	1,2970	1,2930	1,2960	1,2960	1,2955
Média	1,2945	1,2955	1,2960	1,2940	1,2965	1,2950	1,2953
Amplitude	0,003	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	
Operador 2	Experiência						Ciclohexil
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	1,2950	1,2970	1,2950	1,2930	1,2950	1,2970	1,2953
2	1,2960	1,2950	1,2930	1,2950	1,2940	1,2960	1,2948
Média	1,2955	1,2960	1,2940	1,2940	1,2945	1,2965	1,2951
Amplitude	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	
Operador 3	Experiência						Ciclohexil
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	1,2950	1,2970	1,2940	1,2950	1,2970	1,2950	1,2955
2	1,2960	1,2940	1,2960	1,2940	1,2960	1,2940	1,2950
Média	1,2955	1,2955	1,2950	1,2945	1,2965	1,2945	1,2953
Amplitude	0,001	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	

Tabela E.5: Cálculos Iniciais: Ciclohexil

Operador 1	Experiência						NDI
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	1,8120	1,8120	1,8100	1,8130	1,8110	1,8090	1,8112
2	1,8120	1,8130	1,8100	1,8120	1,8110	1,8100	1,8113
Média	1,8120	1,8125	1,8100	1,8125	1,8110	1,8095	1,8113
Amplitude	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	
Operador 2	Experiência						NDI
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	1,8120	1,8120	1,8100	1,8160	1,8120	1,8090	1,8118
2	1,8120	1,8140	1,8090	1,8190	1,8150	1,8100	1,8132
Média	1,8120	1,8130	1,8095	1,8175	1,8135	1,8095	1,8125
Amplitude	0,000	0,002	0,001	0,003	0,003	0,001	
Operador 3	Experiência						NDI
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	1,8120	1,8120	1,8100	1,8130	1,8110	1,8090	1,8112
2	1,8120	1,8130	1,8090	1,8120	1,8110	1,8100	1,8112
Média	1,8120	1,8125	1,8095	1,8125	1,8110	1,8095	1,8112
Amplitude	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	

Tabela E.6: Cálculos Iniciais: NDI

Operador 1	Experiência						Dímero
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	6,6660	6,6760	6,6410	6,6720	6,6610	6,6440	6,6600
2	6,6650	6,6710	6,6400	6,6710	6,6620	6,6420	6,6585
Média	6,6655	6,6735	6,6405	6,6715	6,6615	6,6430	6,6593
Amplitude	0,001	0,005	0,001	0,001	0,001	0,002	
Operador 2	Experiência						Dímero
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	6,6660	6,6750	6,6400	6,6710	6,6610	6,6440	6,6595
2	6,6650	6,6720	6,6410	6,6720	6,6620	6,6410	6,6588
Média	6,6655	6,6735	6,6405	6,6715	6,6615	6,6425	6,6592
Amplitude	0,001	0,003	0,001	0,001	0,001	0,003	
Operador 3	Experiência						Dímero
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	6,6660	6,6760	6,6410	6,6720	6,6620	6,6430	6,6600
2	6,6650	6,6720	6,6420	6,6710	6,6620	6,6410	6,6588
Média	6,6655	6,6740	6,6415	6,6715	6,6620	6,6420	6,6594
Amplitude	0,001	0,004	0,001	0,001	0,000	0,002	

Tabela E.7: Cálculos Iniciais: Dímero

Operador 1	Experiência						Fenil
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	1,0840	1,0850	1,0850	1,0840	1,0840	1,0850	1,0845
2	1,0840	1,0840	1,0860	1,0850	1,0860	1,0860	1,0852
Média	1,0840	1,0845	1,0855	1,0845	1,0850	1,0855	1,0848
Amplitude	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	
Operador 2	Experiência						Fenil
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	1,0830	1,0850	1,0830	1,0850	1,0840	1,0840	1,0840
2	1,0820	1,0840	1,0820	1,0860	1,0860	1,0840	1,0840
Média	1,0825	1,0845	1,0825	1,0855	1,0850	1,0840	1,0840
Amplitude	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,000	
Operador 3	Experiência						Fenil
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	1,0840	1,0850	1,0850	1,0840	1,0840	1,0860	1,0847
2	1,0840	1,0840	1,0860	1,0850	1,0860	1,0850	1,0850
Média	1,0840	1,0845	1,0855	1,0845	1,0850	1,0855	1,0848
Amplitude	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	

Tabela E.8: Cálculos Iniciais: Fenil

Operador 1	Experiência						PI
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	1,2650	1,2620	1,2640	1,2660	1,2640	1,2650	1,2643
2	1,2640	1,2630	1,2650	1,2650	1,2620	1,2640	1,2638
Média	1,2645	1,2625	1,2645	1,2655	1,2630	1,2645	1,2641
Amplitude	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	
Operador 2	Experiência						PI
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	1,2630	1,2630	1,2640	1,2650	1,2630	1,2640	1,2637
2	1,2630	1,2640	1,2630	1,2640	1,2620	1,2640	1,2633
Média	1,2630	1,2635	1,2635	1,2645	1,2625	1,2640	1,2635
Amplitude	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	
Operador 3	Experiência						PI
Repetição	1	2	3	4	5	6	Média
1	1,2620	1,2620	1,2620	1,2650	1,2630	1,2630	1,2628
2	1,2620	1,2630	1,2620	1,2640	1,2620	1,2630	1,2627
Média	1,2620	1,2625	1,2620	1,2645	1,2625	1,2630	1,2628
Amplitude	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	

Tabela E.9: Cálculos Iniciais: PI

## E.2 Cartas de Controlo de Amplitudes e de Médias

### E.2.1 Cálculo dos limites de controlo - Estudo R&R

Considerando o isocianato 2.6-TDI, calculou-se a soma das amplitudes dos três operadores, utilizando os resultados obtidos nos cálculos iniciais, E.1:

$$\begin{aligned}\sum R &= Amplitudes_{Operador1} + Amplitudes_{Operador2} + Amplitudes_{Operador3} \\ &= 0,007 + 0,004 + 0,004 = 0,0015\end{aligned}$$

Calculou-se a média de amplitudes,  $\bar{R}$ :

$$\bar{R} = \frac{\sum R}{18} = \frac{0,0015}{18} = 8,333 \times 10^{-4}$$

Calcularam-se os limites de controlo da carta de amplitudes, considerando  $D4 = 3,267$  e  $D3 = 0$ , uma vez que existem duas amostras (duas repetições):

$$LSC = D4 \times \bar{R} = 3,267 \times 8,333 \times 10^{-4} = 0,00272$$

$$LIC = D3 \times \bar{R} = 0$$

Para determinar os limites da carta de controlo de médias, calculou-se a média de medições dos três operadores, utilizando os valores calculados na tabela E.1:

$$\bar{\bar{X}} = \frac{1,7901 + 1,7900 + 1,7898}{3} = 1,790$$

Calcularam-se os limites de controlo da carta das médias, considerando  $A2 = 1,881$ , uma vez que se recolheram duas amostras (duas repetições):

$$LC = \bar{\bar{X}} = 1,790 \quad (E.1)$$

$$LSC = \bar{\bar{X}} + A2 \times \bar{R} = 1,790 + 1,881 \times 8,333 \times 10^{-4} = 1,792 \quad (E.2)$$

$$LIC = \bar{\bar{X}} - A2 \times \bar{R} = 1,790 - 1,881 \times 8,333 \times 10^{-4} = 1,788 \quad (E.3)$$

Repetiu-se o mesmo procedimento para os restantes isocianatos.

2.6-TDI	$\bar{R}$	$8,333 \times 10^{-4}$	$\bar{X}$	1,790
	LSCR	0,00272	LSC	1,792
	LICR	0	LIC	1,788
4.4'-MDI	$\bar{R}$	0,001333	$\bar{X}$	2,935
	LSCR	0,004356	LSC	2,938
	LICR	0	LIC	2,933
2.4-TDI	$\bar{R}$	0,001056	$\bar{X}$	2,009
	LSCR	0,003449	LSC	2,011
	LICR	0	LIC	2,007
HDI	$\bar{R}$	$4,444 \times 10^{-4}$	$\bar{X}$	1,736
	LSCR	0,001452	LSC	1,737
	LICR	0	LIC	1,736
Ciclohexil	$\bar{R}$	0,001611	$\bar{X}$	1,295
	LSCR	0,005263	LSC	1,298
	LICR	0	LIC	1,292
NDI	$\bar{R}$	$9,444 \times 10^{-4}$	$\bar{X}$	1,812
	LSCR	0,003085	LSC	1,813
	LICR	0	LIC	1,810
Dímero	$\bar{R}$	0,001667	$\bar{X}$	6,659
	LSCR	0,005445	LSC	6,662
	LICR	0	LIC	6,656
Fenil	$\bar{R}$	0,001000	$\bar{X}$	1,085
	LSCR	0,003267	LSC	1,086
	LICR	0	LIC	1,083
PI	$\bar{R}$	$7,778 \times 10^{-4}$	$\bar{X}$	1,263
	LSCR	0,002541	LSC	1,265
	LICR	0	LIC	1,262

Tabela E.10: Cálculo dos limites de controlo

## E.2.2 Cartas de Control de Amplitudes

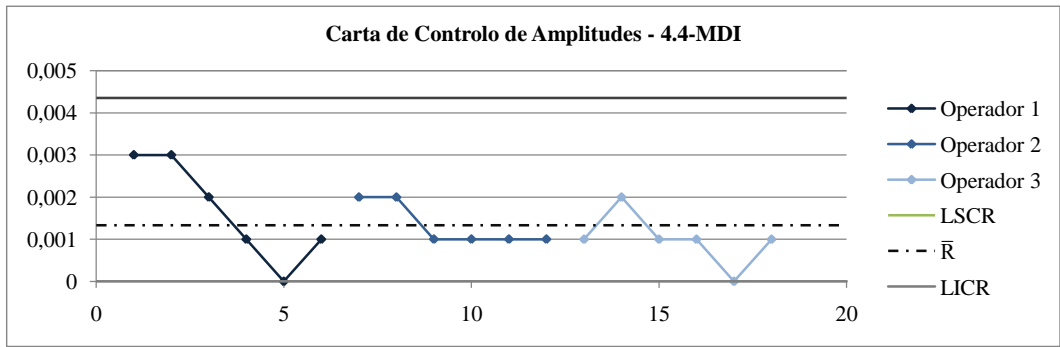


Figura E.1: Carta Control de Amplitudes: 4.4'-MDI

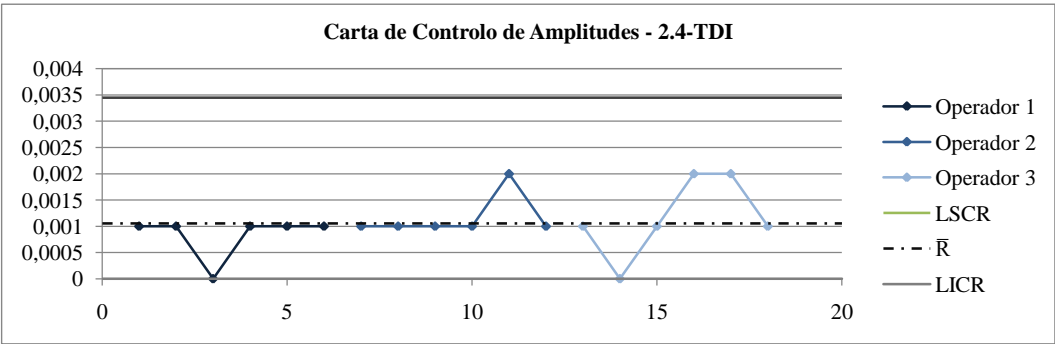


Figura E.2: Carta Control de Amplitudes: 2.4-TDI

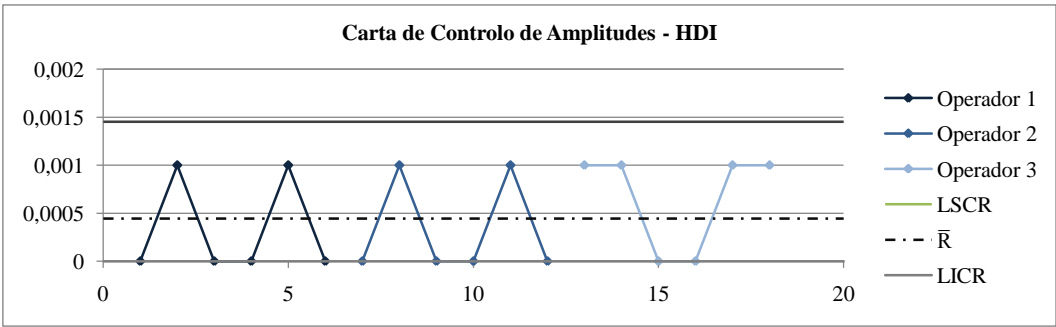


Figura E.3: Carta Control de Amplitudes: HDI

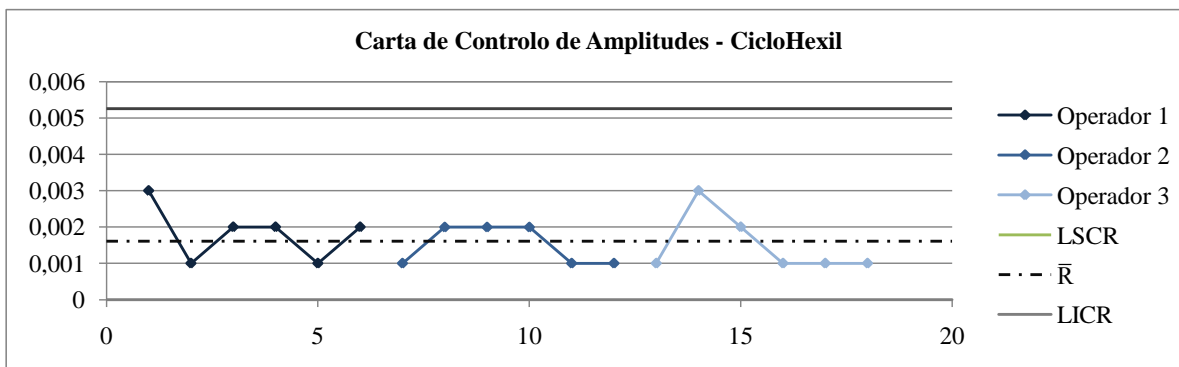


Figura E.4: Carta Control de Amplitudes: Ciclohexil

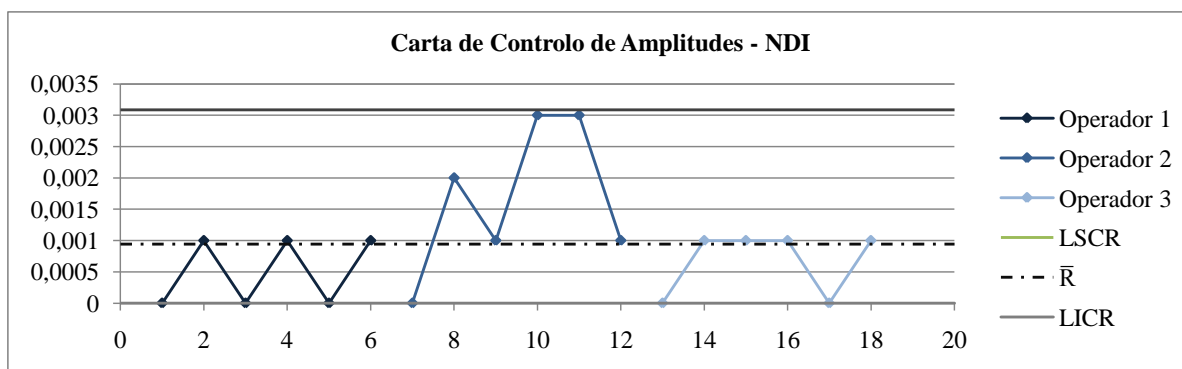


Figura E.5: Carta Control de Amplitudes: NDI

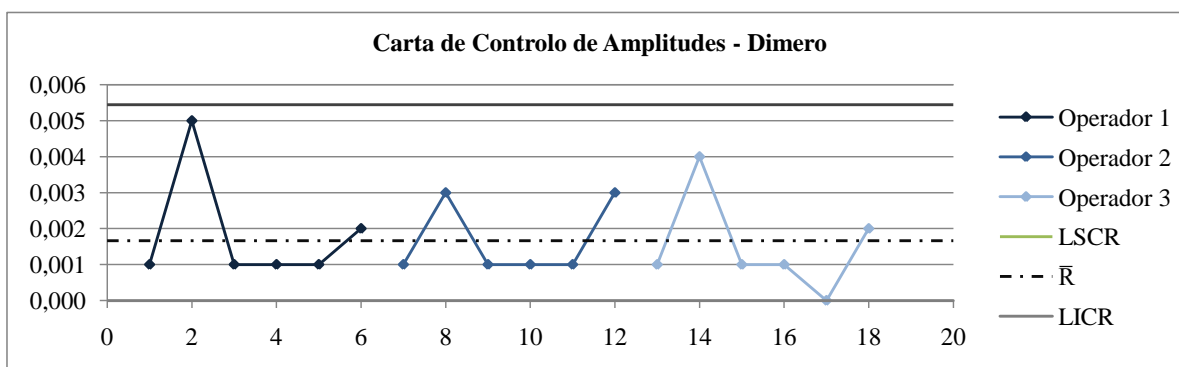


Figura E.6: Carta Control de Amplitudes: Dímero



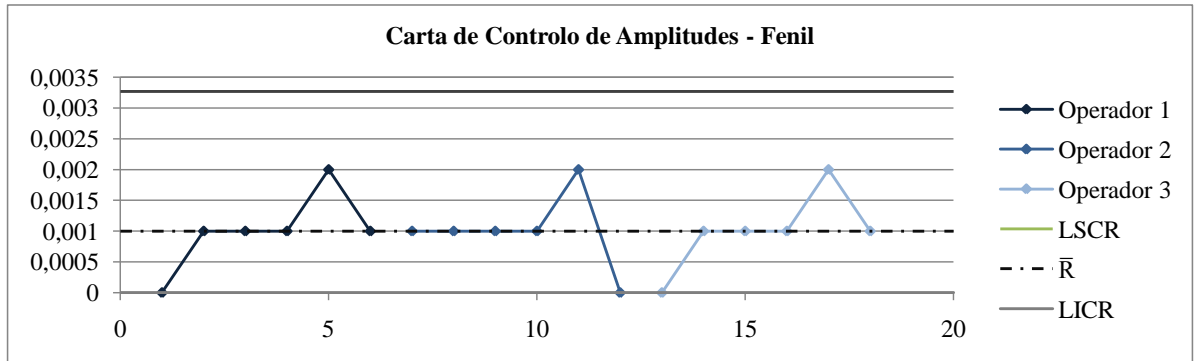


Figura E.7: Carta Control de Amplitudes: Fenil

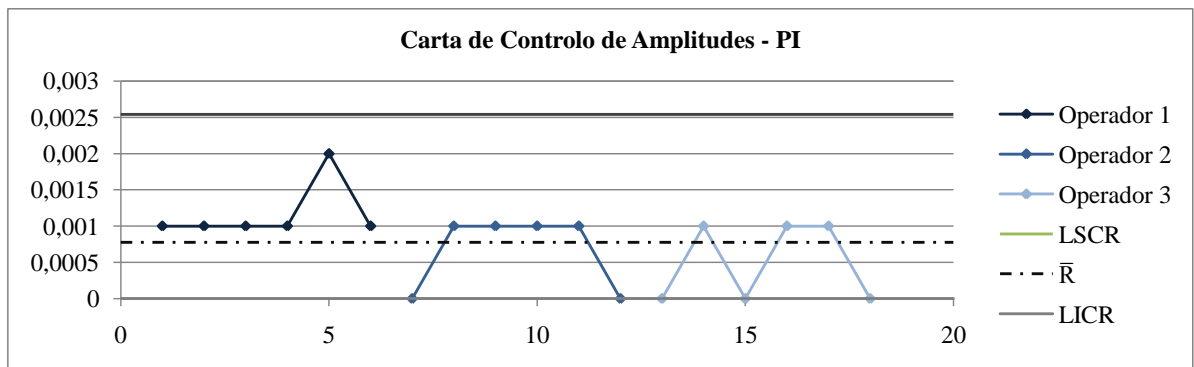


Figura E.8: Carta Control de Amplitudes: PI

### E.2.3 Cartas de Controlo de Médias

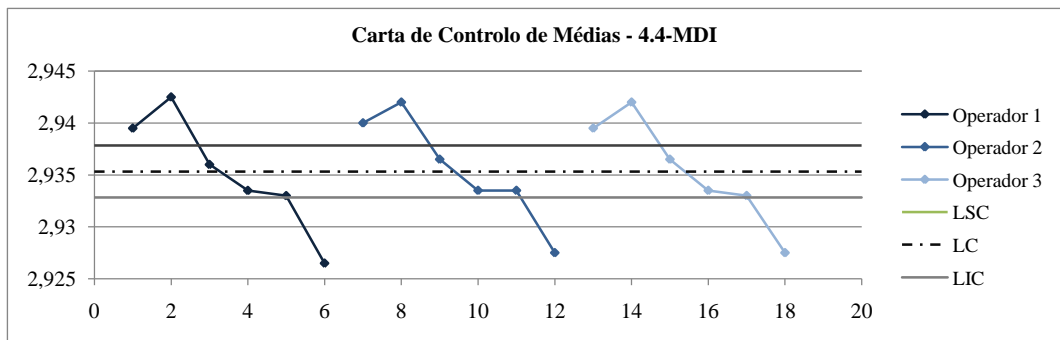


Figura E.9: Carta Controlo de Médias: 4.4'-MDI

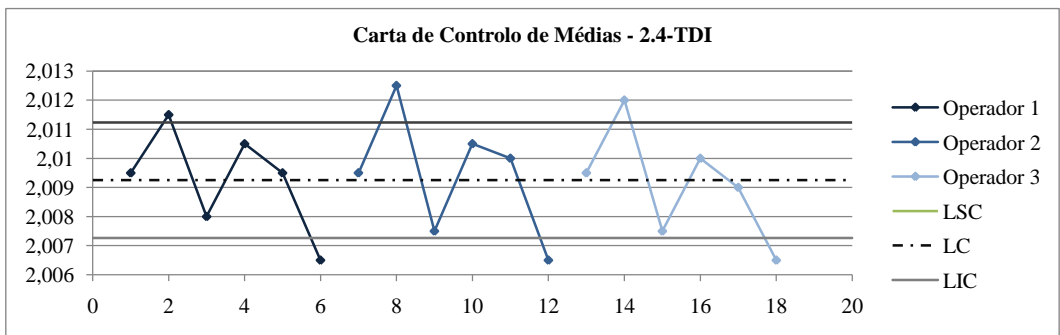


Figura E.10: Carta Controlo de Médias: 2.4-TDI

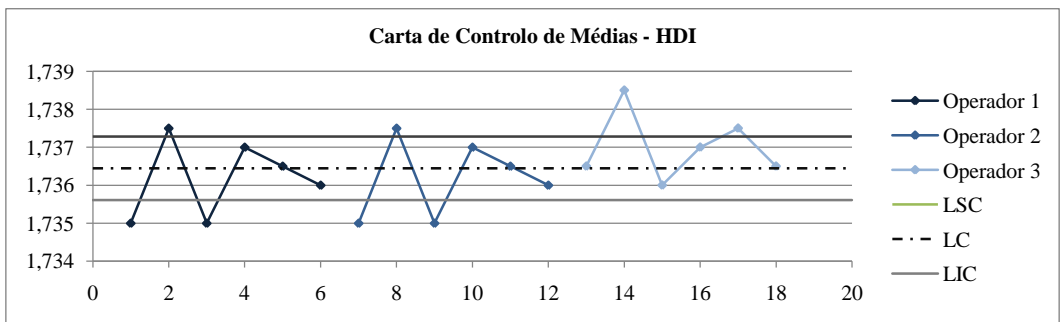


Figura E.11: Carta Controlo de Médias: HDI

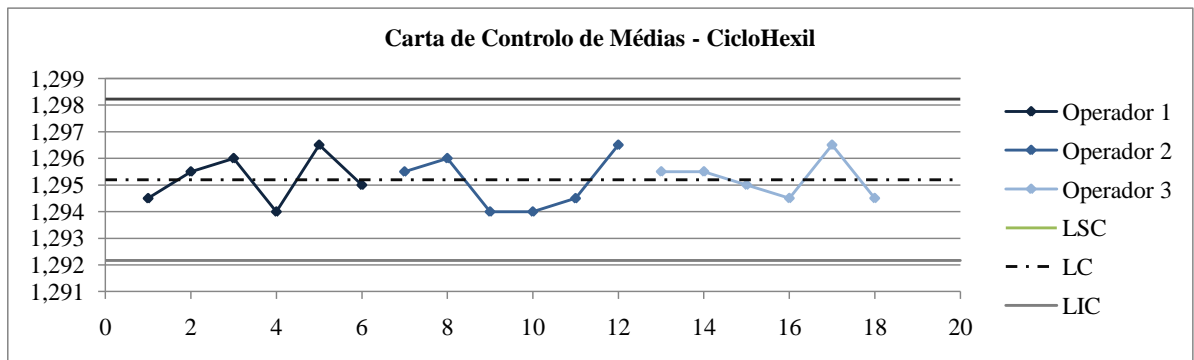


Figura E.12: Carta Control de Médias: Ciclohexil

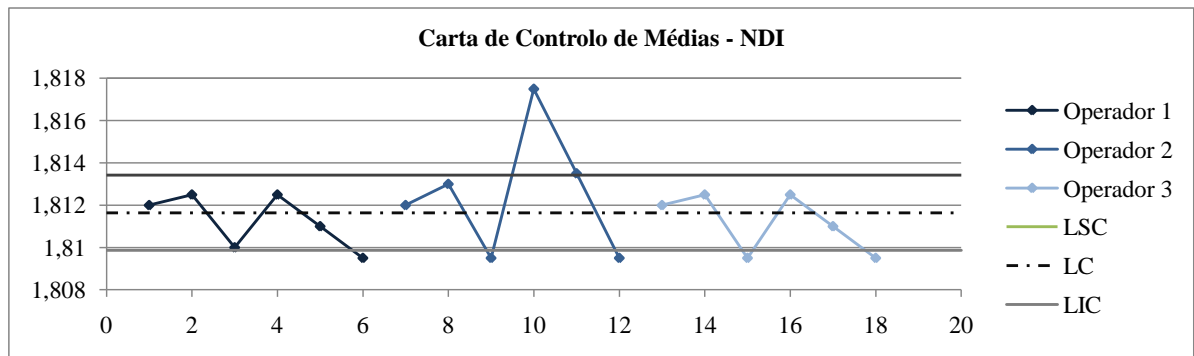


Figura E.13: Carta Control de Médias: NDI

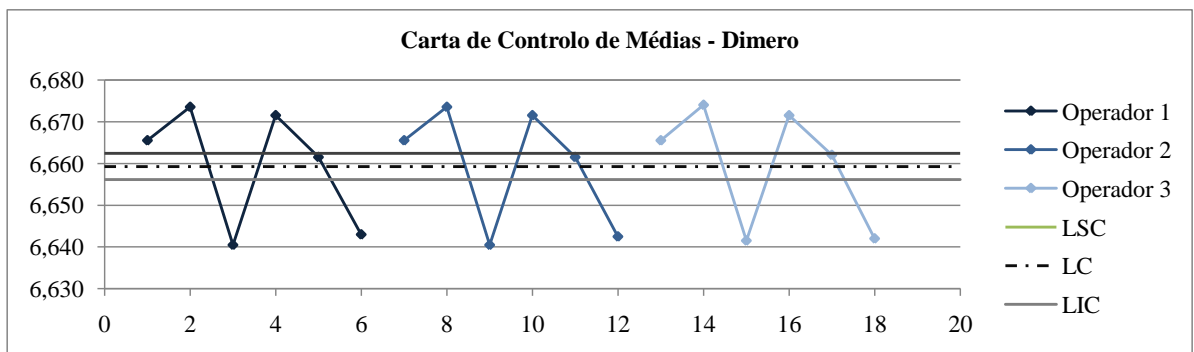


Figura E.14: Carta Control de Médias: Dímero

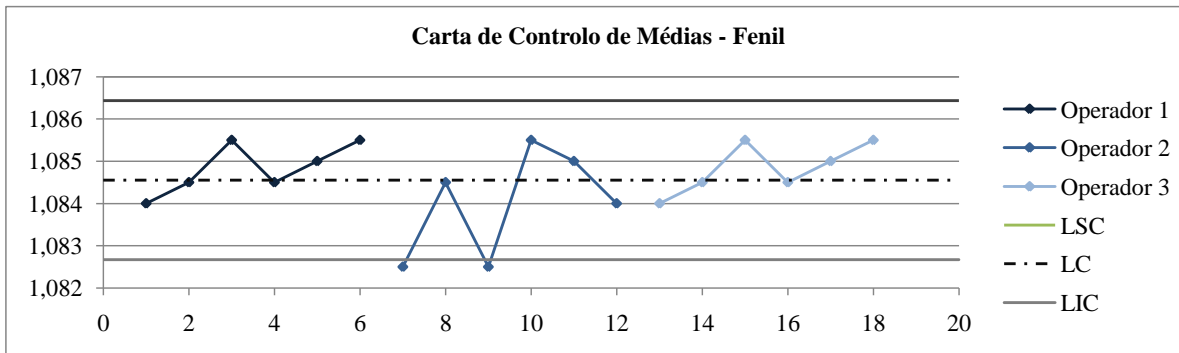


Figura E.15: Carta Controle de Médias: Fenil

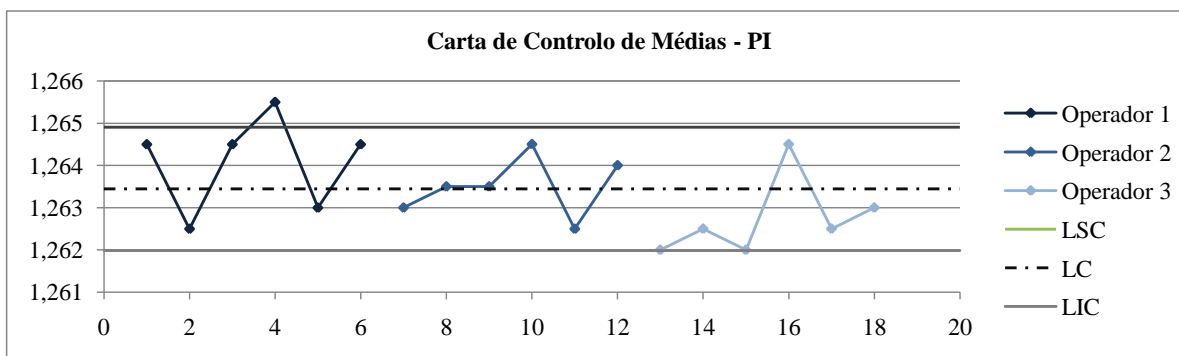


Figura E.16: Carta Controle de Médias: PI

### E.3 Método da ANOVA - Interacção Operador/Experiência

#### é significativa?

Considere-se o caso do isocianato 2.6-TDI, e os dados recolhidos para esse isocianato na tabela

E.1. Sabe-se que:

- $a = 6$ , número de experiências,  $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$
- $b = 3$ , número de operadores,  $j = 1, 2, 3$
- $c = 2$ , número de repetições,  $k = 1, 2$

Calculou-se a soma dos quadrados total,  $SS_T$ , pela equação (2.36):

$$\begin{aligned}
 SS_T &= \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^2 x_{ijk}^2 - \frac{x_{...}^2}{6 \times 3 \times 2} \\
 &= (1,789^2 + 1,790^2 + 1,790^2 + \dots + 1,787^2 - \frac{(1,789 + 1,790 + 1,790 + \dots + 1,787)^2}{36}) \\
 &= 8,297 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

Calculou-se a soma dos quadrados do operador,  $SS_O$ , utilizando a equação (2.37):

$$\begin{aligned}
 SS_O &= \sum_{j=1}^3 \frac{x_{.j.}^2}{6 \times 2} - \frac{x_{...}^2}{6 \times 3 \times 2} = \frac{1,789^2 + 1,790^2 + 1,792^2 + \dots + 1,788^2 + 1,787^2}{12} + \\
 &\quad + \frac{1,790^2 + 1,790^2 + 1,792^2 + \dots + 1,788^2 + 1,787^2}{12} + \\
 &\quad + \frac{1,790^2 + 1,790^2 + 1,792^2 + \dots + 1,788^2 + 1,787^2}{12} - \\
 &\quad + \frac{(1,789 + 1,790 + 1,790 + \dots + 1,787)^2}{36} \\
 &= 3,889 \times 10^{-7}
 \end{aligned}$$

Utilizando a equação (2.38), calculou-se a soma dos quadrados das experiências,  $SS_{Exp}$ :

$$\begin{aligned}
 SS_{Exp} &= \sum_{i=1}^6 \frac{x_{i..}^2}{3 \times 2} - \frac{x_{...}^2}{6 \times 3 \times 2} \\
 &= \frac{1,789^2 + 1,790^2 + \dots + 1,790^2}{6} + \\
 &\quad + \frac{1,792^2 + 1,792^2 + \dots + 1,792^2}{6} + \dots + \\
 &\quad + \frac{1,788^2 + 1,787^2 + \dots + 1,787^2}{6} - \\
 &\quad + \frac{(1,789 + 1,790 + 1,790 + \dots + 1,787)^2}{36} \\
 &= 6,914 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

Calculou-se a soma dos quadrados da interacção operador/experiência, pela equação (2.39):

$$\begin{aligned}
 SS_{OExp} &= \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^3 \frac{x_{ij}^2}{2} - \sum_{i=1}^6 \frac{x_{i..}^2}{3 \times 2} - \sum_{j=1}^3 \frac{x_{.j.}^2}{6 \times 2} + \frac{x_{...}^2}{6 \times 3 \times 2} \\
 &= \frac{1,789^2 + 1,790^2}{2} + \frac{1,790^2 + 1,790^2}{2} + \dots + \frac{1,788^2 + 1,787^2}{2} - \\
 &\quad + \left( \frac{1,789^2 + 1,790^2 + \dots + 1,790^2}{6} + \dots + \frac{1,788^2 + 1,787^2 + \dots + 1,787^2}{6} \right) - \\
 &\quad + \left( \frac{1,789^2 + 1,790^2 + \dots + 1,788^2}{12} + \dots + \frac{1,790^2 + 1,790^2 + \dots + 1,787^2}{12} \right) + \\
 &\quad + \frac{(1,789 + 1,790 + 1,790 + \dots + 1,787)^2}{36} \\
 &= 2,944 \times 10^{-6}
 \end{aligned}$$

Por fim, calculou-se a soma dos quadros dos erros, a partir da equação (2.40):

$$SS_e = 8,297 \times 10^{-5} - (3,889 \times 10^{-7} + 6,914 \times 10^{-5} + 2,944 \times 10^{-6}) = 1,050 \times 10^{-5}$$

Construiu-se a tabela ANOVA, à semelhança da tabela 2.3:

	Fonte de Variação	SS	g.l.	MS	$F_0$
2.6-TDI	<i>Operador</i>	$3,889 \times 10^{-7}$	2	$1,944 \times 10^{-7}$	0,3333
	<i>Experiências</i>	$6,914 \times 10^{-5}$	5	$1,383 \times 10^{-5}$	23,70
	<i>Operador × Experiências</i>	$2,944 \times 10^{-6}$	10	$2,944 \times 10^{-7}$	0,5048
	<i>Erro</i>	$1,050 \times 10^{-5}$	18	$5,833 \times 10^{-7}$	
	Total	$8,297 \times 10^{-5}$	35		

Tabela E.11: ANOVA R&R - 2.6-TDI

Para verificar se a fonte de variação *Operador × Experiências*, é necessário comparar o valor de  $F_{OExp}$  da fonte de variação, com o respectivo valor crítico, neste caso para 5%:

$$F_{0,05;(3-1) \times (6-1); 6 \times 3 \times (2-1)} = F_{0,05;10;18} = 2,412.$$

Assim,  $F_{OExp} < F_{0,05;10;18}$ , logo a interacção não é significativa. Aplicou-se o mesmo procedimento para os restantes isocianatos, e as tabelas ANOVAS construídas são apresentadas em seguida.

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que para todos os isocianatos o valor crítico é superior a  $F_{OExp}$ , o que permite concluir que a interacção Operador/Experiência é não significativa. É possível utilizar o método da análise de variância com cadeias hierárquicas.

4.4'-MDI	Fonte de Variação	SS	g.l.	MS	$F_0$
	<i>Operador</i>	$6,667 \times 10^{-7}$	2	$3,333 \times 10^{-7}$	0,2727
	<i>Experiências</i>	$8,473 \times 10^{-4}$	5	$1,695 \times 10^{-4}$	138,7
	<i>Operador</i> $\times$ <i>Experiências</i>	$2,000 \times 10^{-6}$	10	$2,000 \times 10^{-7}$	0,1636
	<i>Erro</i>	$2,200 \times 10^{-5}$	18	$1,222 \times 10^{-6}$	
	Total	$8,720 \times 10^{-4}$	35		

Tabela E.12: ANOVA R&R - 4.4'-MDI

2.4-TDI	Fonte de Variação	SS	g.l.	MS	$F_0$
	<i>Operador</i>	$6,667 \times 10^{-7}$	2	$3,333 \times 10^{-7}$	0,4800
	<i>Experiências</i>	$1,136 \times 10^{-4}$	5	$2,272 \times 10^{-5}$	32,71
	<i>Operador</i> $\times$ <i>Experiências</i>	$2,000 \times 10^{-6}$	10	$2,000 \times 10^{-7}$	0,2880
	<i>Erro</i>	$1,250 \times 10^{-5}$	18	$6,944 \times 10^{-7}$	
	Total	$1,287 \times 10^{-4}$	35		

Tabela E.13: ANOVA R&R - 2.4-TDI

HDI	Fonte de Variação	SS	g.l.	MS	$F_0$
	<i>Operador</i>	$5,556 \times 10^{-6}$	2	$2,778 \times 10^{-6}$	12,50
	<i>Experiências</i>	$2,756 \times 10^{-5}$	5	$5,511 \times 10^{-6}$	24,80
	<i>Operador</i> $\times$ <i>Experiências</i>	$1,778 \times 10^{-6}$	10	$1,778 \times 10^{-7}$	0,8000
	<i>Erro</i>	$4,000 \times 10^{-6}$	18	$2,222 \times 10^{-7}$	
	Total	$3,889 \times 10^{-5}$	35		

Tabela E.14: ANOVA R&R - HDI

Ciclohexil	Fonte de Variação	SS	g.l.	MS	$F_0$
	<i>Operador</i>	$2,222 \times 10^{-7}$	2	$1,111 \times 10^{-7}$	0,07273
	<i>Experiências</i>	$1,047 \times 10^{-5}$	5	$2,094 \times 10^{-6}$	1,371
	<i>Operador</i> $\times$ <i>Experiências</i>	$1,544 \times 10^{-5}$	10	$1,544 \times 10^{-6}$	1,011
	<i>Erro</i>	$2,750 \times 10^{-5}$	18	$1,528 \times 10^{-6}$	
	Total	$5,364 \times 10^{-5}$	35		

Tabela E.15: ANOVA R&R - Ciclohexil

	Fonte de Variação	SS	g.l.	MS	$F_0$
NDI	<i>Operador</i>	$1,339 \times 10^{-5}$	2	$6,694 \times 10^{-6}$	7,774
	<i>Experiências</i>	$9,647 \times 10^{-5}$	5	$1,929 \times 10^{-5}$	22,41
	<i>Operador <math>\times</math> Experiências</i>	$2,894 \times 10^{-5}$	10	$2,894 \times 10^{-6}$	3,361
	<i>Erro</i>	$1,550 \times 10^{-5}$	18	$8,611 \times 10^{-7}$	
	Total	$1,543 \times 10^{-4}$	35		

Tabela E.16: ANOVA R&R - NDI

	Fonte de Variação	SS	g.l.	MS	$F_0$
Dímero	<i>Operador</i>	$3,889 \times 10^{-7}$	2	$1,944 \times 10^{-7}$	0,08974
	<i>Experiências</i>	0,006135	5	0,001227	566,3
	<i>Operador <math>\times</math> Experiências</i>	$2,611 \times 10^{-6}$	10	$2,611 \times 10^{-7}$	0,1205
	<i>Erro</i>	$3,900 \times 10^{-5}$	18	$2,167 \times 10^{-6}$	
	Total	0,006177	35		

Tabela E.17: ANOVA R&R - Dímero

	Fonte de Variação	SS	g.l.	MS	$F_0$
Fenil	<i>Operador</i>	$5,556 \times 10^{-6}$	2	$2,778 \times 10^{-6}$	4,167
	<i>Experiências</i>	$9,556 \times 10^{-6}$	5	$1,911 \times 10^{-6}$	2,867
	<i>Operador <math>\times</math> Experiências</i>	$1,378 \times 10^{-5}$	10	$1,378 \times 10^{-6}$	2,067
	<i>Erro</i>	$1,200 \times 10^{-5}$	18	$6,667 \times 10^{-7}$	
	Total	$4,089 \times 10^{-5}$	35		

Tabela E.18: ANOVA R&R - Fenil

	Fonte de Variação	SS	g.l.	MS	$F_0$
PI	<i>Operador</i>	$1,072 \times 10^{-5}$	2	$5,361 \times 10^{-6}$	12,06
	<i>Experiências</i>	$1,889 \times 10^{-5}$	5	$3,778 \times 10^{-6}$	8,500
	<i>Operador <math>\times</math> Experiências</i>	$7,278 \times 10^{-6}$	10	$7,278 \times 10^{-7}$	1,637
	<i>Erro</i>	$8,000 \times 10^{-6}$	18	$4,444 \times 10^{-7}$	
	Total	$4,489 \times 10^{-5}$	35		

Tabela E.19: ANOVA R&R - PI



## E.4 Tabelas ANOVA - Método Análise de Variância com cadeias hierárquicas

Apresentam-se em seguida as tabelas ANOVA obtidas no método da análise de variância, onde se identificaram as fonte de variação significativas, com um asterisco, \*, na coluna  $F_{crítico}$ .

	Fonte de Variação	SS	g.l.	MS	$F_0$	$F_{crítico}$
4.4'-MDI	<i>Concentração</i>	$5,921 \times 10^{-4}$	1	$5,921 \times 10^{-4}$	484,5	4,414*
	<i>Operador</i>	$8,889 \times 10^{-7}$	4	$2,222 \times 10^{-7}$	0,1818	2,928
	<i>Experiências</i>	$2,570 \times 10^{-4}$	12	$2,142 \times 10^{-5}$	17,52	2,342*
	<i>Erro</i>	$2,200 \times 10^{-5}$	18	$1,222 \times 10^{-6}$		
	Total	$8,720 \times 10^{-4}$	35			

Tabela E.20: ANOVA Cadeias Hierárquicas - 4.4'-MDI

	Fonte de Variação	SS	g.l.	MS	$F_0$	$F_{crítico}$
2.4-TDI	<i>Concentração</i>	$8,028 \times 10^{-6}$	1	$8,028 \times 10^{-6}$	11,56	4,414*
	<i>Operador</i>	$8,889 \times 10^{-7}$	4	$2,222 \times 10^{-7}$	0,3200	2,928
	<i>Experiências</i>	$1,073 \times 10^{-4}$	12	$8,944 \times 10^{-6}$	12,88	2,342*
	<i>Erro</i>	$1,250 \times 10^{-5}$	18	$6,944 \times 10^{-7}$		
	Total	$1,287 \times 10^{-4}$	35			

Tabela E.21: ANOVA Cadeias Hierárquicas - 2.4-TDI

	Fonte de Variação	SS	g.l.	MS	$F_0$	$F_{crítico}$
HDI	<i>Concentração</i>	$1,778 \times 10^{-6}$	1	$1,778 \times 10^{-6}$	8,000	4,414*
	<i>Operador</i>	$6,444 \times 10^{-6}$	4	$1,611 \times 10^{-6}$	7,250	2,928*
	<i>Experiências</i>	$2,667 \times 10^{-5}$	12	$2,222 \times 10^{-6}$	10,00	2,342*
	<i>Erro</i>	$4,000 \times 10^{-6}$	18	$2,222 \times 10^{-7}$		
	Total	$3,889 \times 10^{-5}$	35			

Tabela E.22: ANOVA Cadeias Hierárquicas - HDI

	Fonte de Variação	SS	g.l.	MS	$F_0$	$F_{crítico}$
Ciclohexil	<i>Concentração</i>	$2,500 \times 10^{-7}$	1	$2,500 \times 10^{-7}$	0,1636	4,414
	<i>Operador</i>	$2,222 \times 10^{-7}$	4	$5,556 \times 10^{-8}$	0,03636	2,928
	<i>Experiências</i>	$2,567 \times 10^{-5}$	12	$2,139 \times 10^{-6}$	1,400	2,342
	<i>Erro</i>	$2,750 \times 10^{-5}$	18	$1,528 \times 10^{-6}$		
	Total	$5,364 \times 10^{-5}$	35			

Tabela E.23: ANOVA Cadeias Hierárquicas - Ciclohexil

	Fonte de Variação	SS	g.l.	MS	$F_0$	$F_{crítico}$
NDI	<i>Concentração</i>	$1,361 \times 10^{-6}$	1	$1,361 \times 10^{-6}$	1,581	4,414
	<i>Operador</i>	$2,511 \times 10^{-5}$	4	$6,278 \times 10^{-6}$	7,290	2,928*
	<i>Experiências</i>	$1,123 \times 10^{-4}$	12	$9,361 \times 10^{-6}$	10,87	2,342*
	<i>Erro</i>	$1,550 \times 10^{-5}$	18	$8,611 \times 10^{-7}$		
	Total	$1,543 \times 10^{-4}$	35			

Tabela E.24: ANOVA Cadeias Hierárquicas - NDI

	Fonte de Variação	SS	g.l.	MS	$F_0$	$F_{crítico}$
Dímero	<i>Concentração</i>	$1,878 \times 10^{-5}$	1	$1,878 \times 10^{-5}$	8,667	4,414*
	<i>Operador</i>	$1,111 \times 10^{-6}$	4	$2,778 \times 10^{-7}$	0,1282	2,928
	<i>Experiências</i>	0,006118	12	$5,099 \times 10^{-4}$	235,3	2,342*
	<i>Erro</i>	$3,900 \times 10^{-5}$	18	$2,167 \times 10^{-6}$		
	Total	0,006177	35			

Tabela E.25: ANOVA Cadeias Hierárquicas - Dímero

	Fonte de Variação	SS	g.l.	MS	$F_0$	$F_{crítico}$
Fenil	<i>Concentração</i>	$5,444 \times 10^{-6}$	1	$5,444 \times 10^{-6}$	8,167	4,414*
	<i>Operador</i>	$9,111 \times 10^{-6}$	4	$2,278 \times 10^{-6}$	3,417	2,928*
	<i>Experiências</i>	$1,433 \times 10^{-5}$	12	$1,194 \times 10^{-6}$	1,792	2,342
	<i>Erro</i>	$1,200 \times 10^{-5}$	18	$6,667 \times 10^{-7}$		
	Total	$4,089 \times 10^{-5}$	35			

Tabela E.26: ANOVA Cadeias Hierárquicas - Fenil

PI	Fonte de Variação	SS	g.l.	MS	$F_0$	$F_{crítico}$
	<i>Concentração</i>	$2,000 \times 10^{-6}$	1	$2,000 \times 10^{-6}$	4,500	4,414*
	<i>Operador</i>	$1,189 \times 10^{-5}$	4	$2,972 \times 10^{-6}$	6,688	2,928*
	<i>Experiências</i>	$2,100 \times 10^{-5}$	12	$1,750 \times 10^{-6}$	3,937	2,342*
	<i>Erro</i>	$8,000 \times 10^{-6}$	18	$4,444 \times 10^{-7}$		
	Total	$4,489 \times 10^{-5}$	35			

Tabela E.27: ANOVA Cadeias Hierárquicas - PI



# Anexo F

## Dados Característica Dinâmica: Área

### F.1 Isocianato: 4.4'-MDI

Dados obtidos para a área, isocianato 4.4'-MDI.

(a) Área 3ppm ( $V \times sec$ )

3ppm								
R1			R2			R3		
y11	0,5411	0,5975	y12	0,5959	0,5838	y13	0,5411	0,5975
y21	10,49	10,45	y22	10,44	10,62	y23	10,44	10,53
y31	4,306	4,189	y32	4,221	4,293	y33	4,287	4,331
y41	4,915	5,111	y42	5,337	5,491	y43	5,428	5,391
y51	7,873	7,728	y52	8,846	8,873	y53	8,889	8,987
y61	5,984	5,977	y62	4,869	5,035	y63	4,854	4,705
y71	5,113	5,180	y72	5,003	5,014	y73	5,163	5,122
y81	5,358	5,351	y82	6,533	6,660	y83	5,545	5,544
y91	10,72	10,69	y92	10,25	10,25	y93	9,93	9,93

(b) Área 6ppm ( $V \times sec$ )

6ppm								
R1			R2			R3		
y11	1,197	1,246	y12	1,276	1,267	y13	1,197	1,246
y21	23,21	23,25	y22	22,73	22,84	y23	22,76	22,93
y31	7,653	7,652	y32	7,811	7,636	y33	7,848	7,801
y41	8,987	8,970	y42	10,45	10,36	y43	9,74	9,64
y51	18,56	18,68	y52	19,03	19,11	y53	19,65	19,74
y61	13,02	13,03	y62	13,55	13,48	y63	13,40	13,21
y71	10,59	10,52	y72	11,40	11,47	y73	11,21	11,05
y81	8,858	8,928	y82	9,506	9,534	y83	8,999	8,888
y91	18,70	18,69	y92	18,49	18,39	y93	17,13	17,29

(c) Área 9ppm ( $V \times sec$ )

9ppm								
R1			R2			R3		
y11	1,726	1,618	y12	1,676	1,736	y13	1,726	1,618
y21	24,08	24,25	y22	24,27	24,11	y23	24,23	24,35
y31	9,937	9,938	y32	9,821	10,00	y33	9,808	9,834
y41	11,45	11,53	y42	12,75	12,83	y43	12,28	12,28
y51	24,01	23,95	y52	23,48	23,41	y53	23,68	23,91
y61	16,01	16,12	y62	16,89	16,97	y63	17,01	17,04
y71	14,59	14,61	y72	14,62	14,75	y73	14,85	14,85
y81	12,17	12,16	y82	11,87	11,86	y83	11,79	11,77
y91	22,76	22,99	y92	23,66	23,72	y93	22,99	22,79

Tabela F.1: Dados Área 4.4'-MDI

## F.2 Isocianato: 2.4-TDI

Dados obtidos para a área, isocianato 2.4-TDI.

(a) Área 3ppm ( $V \times sec$ )									(b) Área 6ppm ( $V \times sec$ )								
3ppm									6ppm								
R1			R2			R3			R1			R2			R3		
y11	12,88	12,68	y12	13,65	13,86	y13	12,88	12,68	y11	30,19	30,28	y12	30,34	30,12	y13	30,19	30,28
y21	6,862	7,177	y22	7,450	7,204	y23	7,085	7,166	y21	14,95	14,71	y22	15,07	15,15	y23	15,10	15,04
y31	3,675	3,750	y32	3,534	3,579	y33	3,519	3,596	y31	8,177	8,274	y32	8,105	8,121	y33	7,503	7,510
y41	5,317	5,262	y42	5,714	5,667	y43	5,337	5,352	y41	9,818	9,597	y42	10,51	10,72	y43	10,12	10,13
y51	11,85	11,99	y52	12,30	12,27	y53	12,70	12,55	y51	20,45	20,41	y52	20,41	20,47	y53	20,34	20,58
y61	7,605	7,599	y62	8,415	8,160	y63	7,991	8,283	y61	12,97	12,97	y62	14,20	14,27	y63	14,01	14,18
y71	6,660	6,673	y72	5,906	5,946	y73	6,518	6,576	y71	12,11	12,12	y72	13,18	13,10	y73	13,19	13,19
y81	4,978	4,912	y82	5,037	5,044	y83	4,974	4,939	y81	9,766	9,740	y82	9,606	9,662	y83	9,988	9,973
y91	9,621	9,750	y92	10,19	10,13	y93	9,763	9,724	y91	19,37	19,32	y92	20,06	20,02	y93	19,13	19,04

(c) Área 9ppm ( $V \times sec$ )								
9ppm								
R1			R2			R3		
y11	35,10	34,90	y12	34,92	34,71	y13	35,10	34,80
y21	19,90	19,99	y22	19,86	19,97	y23	20,12	20,03
y31	11,16	11,12	y32	11,74	11,65	y33	11,46	11,48
y41	14,35	14,48	y42	15,60	15,78	y43	15,43	15,17
y51	30,39	30,47	y52	30,40	30,60	y53	30,78	30,78
y61	19,22	19,45	y62	20,58	20,71	y63	20,80	20,67
y71	18,55	18,35	y72	18,01	18,11	y73	17,92	18,00
y81	13,42	13,48	y82	14,59	14,54	y83	13,40	13,64
y91	27,44	27,56	y92	28,08	28,07	y93	27,15	27,41

Tabela F.2: Dados Área 2.4-TDI

## F.3 Isocianato: HDI

Dados obtidos para a área, isocianato HDI.

(a) Área 3ppm ( $V \times sec$ )

3ppm								
R1			R2			R3		
y11	26,53	26,40	y12	26,33	26,44	y13	26,29	26,13
y21	7,602	7,513	y22	7,889	7,888	y23	7,830	7,948
y31	5,215	5,182	y32	5,204	5,202	y33	5,280	5,297
y41	5,476	5,407	y42	5,777	5,767	y43	5,560	5,623
y51	12,49	12,68	y52	12,93	12,92	y53	13,17	13,05
y61	8,535	8,412	y62	8,845	8,950	y63	8,657	8,402
y71	10,81	10,64	y72	9,849	9,844	y73	10,08	10,15
y81	7,652	7,677	y82	7,243	7,272	y83	7,800	7,793
y91	11,44	11,47	y92	10,70	10,76	y93	10,21	10,29

(b) Área 6ppm ( $V \times sec$ )

6ppm								
R1			R2			R3		
y11	52,07	51,90	y12	53,23	53,20	y13	53,23	53,32
y21	23,22	23,07	y22	23,80	23,79	y23	23,63	23,44
y31	13,51	13,32	y32	13,51	13,31	y33	13,22	13,35
y41	15,54	15,30	y42	16,62	16,73	y43	16,84	16,68
y51	33,48	33,64	y52	33,51	33,48	y53	33,90	33,97
y61	22,71	22,80	y62	23,68	23,50	y63	22,80	22,78
y71	20,69	20,65	y72	21,86	21,77	y73	22,51	22,21
y81	15,69	15,64	y82	16,01	16,01	y83	16,35	16,29
y91	30,95	30,86	y92	30,50	30,53	y93	29,25	29,40

(c) Área 9ppm ( $V \times sec$ )

9ppm								
R1			R2			R3		
y11	81,13	81,08	y12	81,58	81,31	y13	81,91	81,76
y21	36,58	36,67	y22	35,86	36,05	y23	36,80	36,83
y31	20,79	20,84	y32	20,80	20,73	y33	20,76	20,99
y41	23,60	23,67	y42	25,00	25,09	y43	24,27	24,30
y51	51,79	51,88	y52	52,90	52,73	y53	51,91	51,99
y61	33,60	33,79	y62	34,90	35,02	y63	34,54	34,43
y71	37,73	37,67	y72	37,26	37,25	y73	36,29	36,26
y81	27,58	27,84	y82	27,59	27,76	y83	27,97	27,67
y91	44,66	44,70	y92	45,47	45,38	y93	44,92	44,76

Tabela F.3: Dados Área HDI

## F.4 Isocianato: Ciclohexil

Dados obtidos para a área, isocianato Ciclohexil.

(a) Área 3ppm ( $V \times sec$ )									(b) Área 6ppm ( $V \times sec$ )								
3ppm									6ppm								
R1			R2			R3			R1			R2			R3		
y11	31,04	31,19	y12	31,01	31,13	y13	32,59	32,22	y11	50,15	50,68	y12	51,06	51,20	y13	52,42	52,55
y21	23,37	24,06	y22	24,09	24,24	y23	23,94	24,26	y21	38,72	38,61	y22	41,57	41,74	y23	41,29	41,47
y31	15,77	15,37	y32	15,82	15,33	y33	15,55	15,60	y31	25,65	25,39	y32	25,97	25,52	y33	25,19	25,28
y41	15,86	15,92	y42	16,58	16,63	y43	16,28	16,17	y41	26,64	26,27	y42	27,50	27,28	y43	27,01	27,09
y51	30,71	31,26	y52	31,02	31,15	y53	31,18	31,57	y51	53,00	52,63	y52	51,73	52,00	y53	51,14	51,71
y61	21,01	21,16	y62	23,73	23,42	y63	23,88	23,47	y61	33,57	33,75	y62	35,59	35,55	y63	35,63	34,83
y71	21,76	21,57	y72	20,67	20,90	y73	23,60	23,43	y71	34,55	34,86	y72	35,81	36,00	y73	36,27	36,20
y81	15,23	15,24	y82	16,08	16,07	y83	15,34	15,36	y81	25,13	25,13	y82	26,85	26,57	y83	25,44	25,25
y91	34,85	34,47	y92	32,01	32,30	y93	31,47	30,87	y91	50,79	51,12	y92	51,43	51,64	y93	50,25	50,31

(c) Área 9ppm ( $V \times sec$ )								
9ppm								
R1			R2			R3		
y11	73,91	74,14	y12	74,07	74,22	y13	76,71	76,43
y21	65,39	65,60	y22	66,81	66,62	y23	66,38	66,80
y31	37,07	36,71	y32	36,73	37,50	y33	37,20	36,93
y41	37,79	37,26	y42	40,09	39,56	y43	39,44	39,05
y51	75,66	75,42	y52	75,55	75,38	y53	75,15	75,27
y61	48,42	48,91	y62	50,57	50,73	y63	50,34	50,46
y71	52,52	52,01	y72	51,74	51,76	y73	51,92	51,26
y81	37,71	37,32	y82	37,88	37,85	y83	37,50	37,89
y91	75,52	75,71	y92	73,69	73,64	y93	73,64	73,57

Tabela F.4: Dados Área Ciclohexil



## F.5 Isocianato: NDI

Dados obtidos para a área, isocianato NDI.

(a) Área 3ppm ( $V \times sec$ )

3ppm								
R1			R2			R3		
y11	2,685	2,594	y12	2,693	2,587	y13	2,545	2,654
y21	0,06396	0,06028	y22	0,6069	0,6135	y23	0,02434	0,02909
y31	1,795	1,885	y32	1,762	1,789	y33	1,814	1,840
y41	2,848	2,798	y42	2,969	2,974	y43	2,986	2,984
y51	3,584	3,691	y52	4,115	4,036	y53	3,576	3,543
y61	2,264	2,204	y62	2,490	2,498	y63	2,221	2,320
y71	1,155	1,137	y72	0,993	0,984	y73	1,373	1,380
y81	1,340	1,348	y82	1,392	1,379	y83	1,336	1,330
y91	2,118	2,077	y92	1,671	1,639	y93	1,585	1,598

(b) Área 6ppm ( $V \times sec$ )

6ppm								
R1			R2			R3		
y11	3,854	3,865	y12	3,819	3,836	y13	3,835	3,942
y21	1,617	1,613	y22	1,613	1,620	y23	1,615	1,696
y31	3,252	3,244	y32	3,192	3,202	y33	3,150	3,175
y41	4,464	4,429	y42	4,698	4,641	y43	4,555	4,601
y51	6,548	6,666	y52	6,833	6,849	y53	6,459	6,389
y61	4,147	4,118	y62	4,684	4,662	y63	4,559	4,631
y71	2,539	2,492	y72	2,323	2,400	y73	2,844	2,886
y81	2,469	2,497	y82	2,785	2,740	y83	2,554	2,502
y91	3,472	3,470	y92	3,337	3,349	y93	3,244	3,214

(c) Área 9ppm ( $V \times sec$ )

9ppm								
R1			R2			R3		
y11	6,742	6,686	y12	6,696	6,580	y13	6,742	6,656
y21	6,361	6,435	y22	6,477	6,453	y23	6,395	6,402
y31	6,678	6,712	y32	6,502	6,559	y33	6,852	6,821
y41	8,509	8,503	y42	9,047	9,070	y43	8,854	8,874
y51	11,77	11,65	y52	11,59	11,55	y53	11,80	11,76
y61	7,298	7,192	y62	7,955	7,903	y63	7,825	7,772
y71	3,777	3,779	y72	3,778	3,861	y73	4,329	4,339
y81	3,803	3,851	y82	4,252	4,246	y83	3,833	3,842
y91	5,174	5,131	y92	5,291	5,267	y93	5,091	5,091

Tabela F.5: Dados Área NDI

## F.6 Isocianato: Dímero

Dados obtidos para a área, isocianato Dímero.

(a) Área 3ppm ( $V \times sec$ )								
3ppm								
R1			R2			R3		
y11	2,301	2,273	y12	2,584	2,570	y13	2,301	2,273
y21	0,5743	0,5054	y22	0,6909	0,7061	y23	0,5072	0,4672
y31	1,034	1,000	y32	0,9396	0,9498	y33	1,056	1,064
y41	4,512	4,622	y42	4,729	4,795	y43	4,851	4,693
y51	9,554	9,378	y52	9,574	9,499	y53	9,478	9,544
y61	4,551	4,508	y62	4,590	4,800	y63	4,895	4,786
y71	4,224	4,504	y72	4,128	4,052	y73	4,644	4,456
y81	4,059	3,991	y82	3,928	3,994	y83	4,005	3,941
y91	7,662	7,524	y92	6,844	6,929	y93	7,318	6,995

(b) Área 6ppm ( $V \times sec$ )								
6ppm								
R1			R2			R3		
y11	10,21	10,36	y12	10,83	10,64	y13	10,21	10,36
y21	0,7436	0,8176	y22	1,079	1,009	y23	0,7477	0,7008
y31	4,905	5,220	y32	4,987	5,042	y33	5,140	5,006
y41	10,23	10,30	y42	10,64	10,56	y43	10,77	10,79
y51	20,91	20,77	y52	20,71	20,48	y53	20,60	20,56
y61	13,72	13,75	y62	14,61	14,39	y63	14,55	14,71
y71	11,35	11,11	y72	10,78	10,70	y73	11,00	11,09
y81	9,654	9,749	y82	9,744	9,839	y83	9,584	9,662
y91	17,77	17,72	y92	17,38	17,44	y93	17,32	17,65

(c) Área 9ppm ( $V \times sec$ )								
9ppm								
R1			R2			R3		
y11	9,754	9,765	y12	9,491	9,538	y13	9,754	9,765
y21	1,095	1,069	y22	1,470	1,465	y23	1,086	1,100
y31	4,185	4,134	y32	4,307	4,347	y33	3,933	4,026
y41	9,743	9,696	y42	9,996	9,971	y43	9,928	9,901
y51	18,88	18,81	y52	18,74	18,48	y53	18,09	18,02
y61	13,32	13,52	y62	13,96	13,69	y63	13,97	13,80
y71	10,38	10,24	y72	10,50	10,57	y73	10,73	10,88
y81	9,423	9,557	y82	8,825	8,847	y83	9,213	9,403
y91	16,37	16,63	y92	16,42	16,62	y93	16,07	16,24

Tabela F.6: Dados Área Dímero

## F.7 Isocianato: Fenil

Dados obtidos para a área, isocianato Fenil.

(a) Área 3ppm ( $V \times sec$ )

3ppm								
R1			R2			R3		
y11	0,06888	0,06845	y12	0,06880	0,06571	y13	0,06733	0,06792
y21	0,10205	0,11217	y22	0,09183	0,08050	y23	0,09867	0,08679
y31	0,05254	0,05266	y32	0,05314	0,05283	y33	0,05329	0,04766
y41	0,4555	0,4548	y42	0,4619	0,4644	y43	0,4526	0,4474
y51	0,08222	0,08415	y52	0,08756	0,08562	y53	0,08607	0,08681
y61	0,1447	0,1450	y62	0,1433	0,1495	y63	0,1470	0,1463
y71	0,4472	0,4492	y72	0,4440	0,4386	y73	0,4551	0,4486
y81	0,2806	0,2809	y82	0,2740	0,2786	y83	0,2737	0,2791
y91	0,3524	0,3495	y92	0,3434	0,3412	y93	0,3510	0,3478

(b) Área 6ppm ( $V \times sec$ )

6ppm								
R1			R2			R3		
y11	0,1461	0,1451	y12	0,1351	0,1346	y13	0,1486	0,1509
y21	0,2898	0,2904	y22	0,2712	0,2675	y23	0,2894	0,2838
y31	0,1104	0,1051	y32	0,1092	0,1112	y33	0,1079	0,1064
y41	1,148	1,150	y42	1,144	1,149	y43	1,149	1,155
y51	0,3874	0,3817	y52	0,3824	0,3798	y53	0,3894	0,3826
y61	0,4447	0,4494	y62	0,4509	0,4452	y63	0,4491	0,4473
y71	0,8818	0,8953	y72	0,8892	0,8928	y73	0,8895	0,8792
y81	0,5148	0,5093	y82	0,5237	0,5177	y83	0,5133	0,5145
y91	0,8471	0,8471	y92	0,8295	0,8177	y93	0,8215	0,8240

(c) Área 9ppm ( $V \times sec$ )

9ppm								
R1			R2			R3		
y11	0,1970	0,1969	y12	0,2017	0,2077	y13	0,2192	0,2196
y21	0,4345	0,4411	y22	0,4451	0,4387	y23	0,4470	0,4328
y31	0,1524	0,1501	y32	0,1557	0,1604	y33	0,1634	0,1658
y41	2,079	2,068	y42	2,074	2,069	y43	2,069	2,062
y51	0,6772	0,6768	y52	0,6619	0,6514	y53	0,6670	0,6715
y61	0,7259	0,7147	y62	0,7113	0,7251	y63	0,7246	0,7143
y71	1,276	1,270	y72	1,285	1,279	y73	1,285	1,292
y81	0,7012	0,7024	y82	0,7056	0,7040	y83	0,7069	0,7007
y91	1,177	1,173	y92	1,168	1,168	y93	1,166	1,152

Tabela F.7: Dados Área Fenil

## F.8 Isocianato: PI

Dados obtidos para a área, isocianato PI.

(a) Área 3ppm ( $V \times sec$ )

3ppm								
R1			R2			R3		
y11	3,426	3,342	y12	3,806	3,982	y13	3,874	3,695
y21	4,065	4,134	y22	4,185	4,090	y23	4,050	4,181
y31	2,905	2,961	y32	3,447	3,329	y33	2,996	2,969
y41	3,804	3,760	y42	3,907	3,984	y43	3,970	3,969
y51	7,362	7,099	y52	7,340	7,375	y53	6,913	6,995
y61	3,825	3,755	y62	4,806	4,723	y63	4,902	4,949
y71	3,222	3,283	y72	3,339	3,210	y73	3,877	3,843
y81	2,363	2,349	y82	3,195	3,106	y83	2,354	2,389
y91	4,028	4,021	y92	3,462	3,596	y93	3,260	3,149

(b) Área 6ppm ( $V \times sec$ )

6ppm								
R1			R2			R3		
y11	10,12	10,19	y12	10,72	10,83	y13	10,13	10,19
y21	9,962	9,959	y22	10,28	10,24	y23	10,41	10,36
y31	6,043	6,227	y32	6,179	6,336	y33	6,197	6,178
y41	5,307	5,411	y42	5,611	5,662	y43	5,785	5,755
y51	12,74	12,60	y52	12,68	12,44	y53	11,84	12,13
y61	9,260	9,151	y62	9,176	9,003	y63	9,396	9,338
y71	8,548	8,432	y72	8,559	8,617	y73	8,823	8,526
y81	5,414	5,500	y82	5,697	5,656	y83	5,393	5,430
y91	9,744	9,729	y92	9,796	9,740	y93	9,714	9,788

(c) Área 9ppm ( $V \times sec$ )

9ppm								
R1			R2			R3		
y11	12,46	12,45	y12	12,67	12,80	y13	12,15	12,37
y21	10,53	10,47	y22	10,38	10,45	y23	10,65	10,67
y31	7,480	7,446	y32	8,556	8,393	y33	7,438	7,378
y41	9,176	9,291	y42	9,923	10,145	y43	9,851	9,750
y51	17,47	17,28	y52	17,30	17,51	y53	17,26	17,24
y61	12,78	12,65	y62	12,29	12,05	y63	12,66	12,34
y71	10,28	10,09	y72	10,37	10,39	y73	10,74	10,59
y81	7,894	7,686	y82	8,583	8,649	y83	8,282	8,259
y91	12,31	12,17	y92	12,51	12,44	y93	12,42	12,25

Tabela F.8: Dados Área PI

## Anexo G

# Cálculos Característica Dinâmica: Área

### G.1 Área do Pico vs. Concentração da Amostra

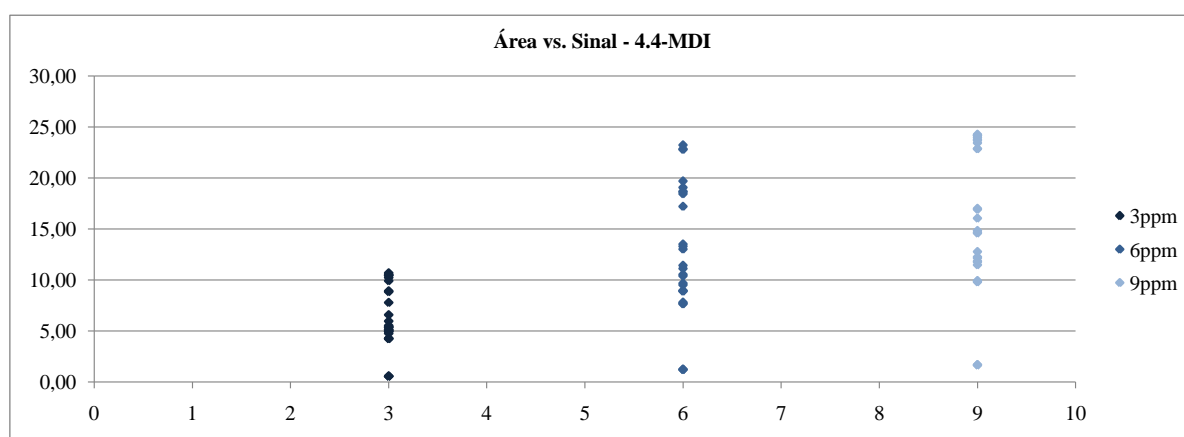


Figura G.1: Área do Pico vs. Sinal - 4.4'-MDI

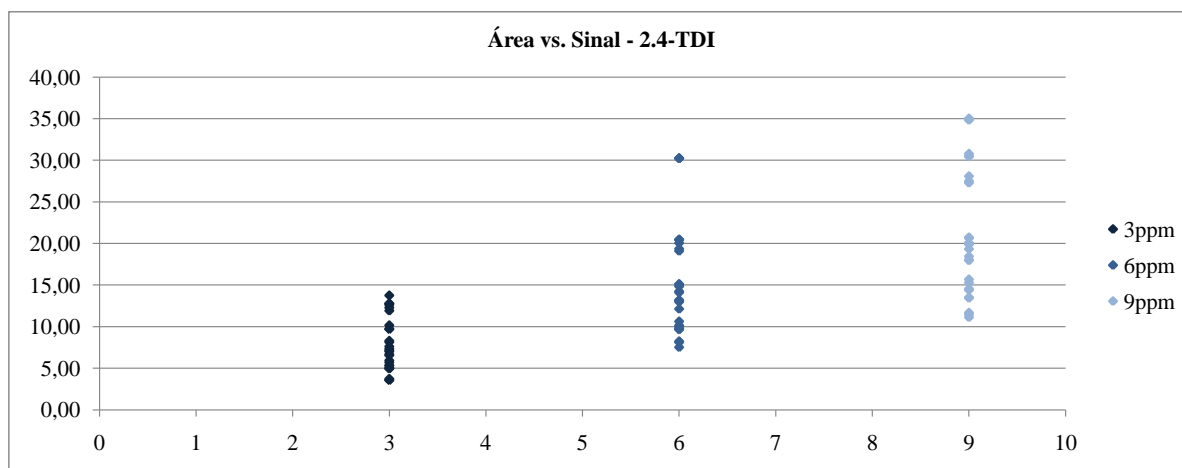


Figura G.2: Área do Pico vs. Sinal - 2.4-TDI

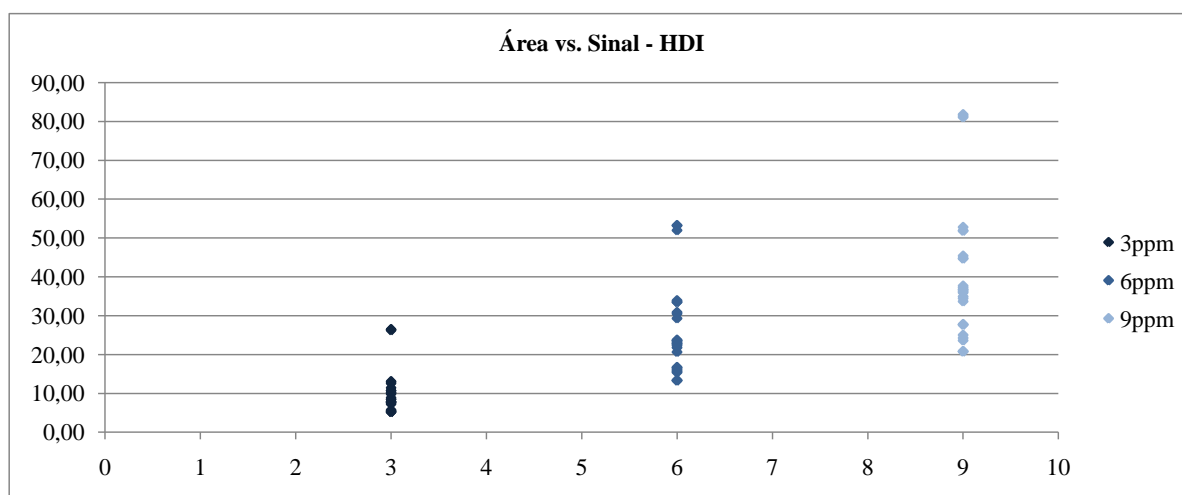


Figura G.3: Área do Pico vs. Sinal - HDI

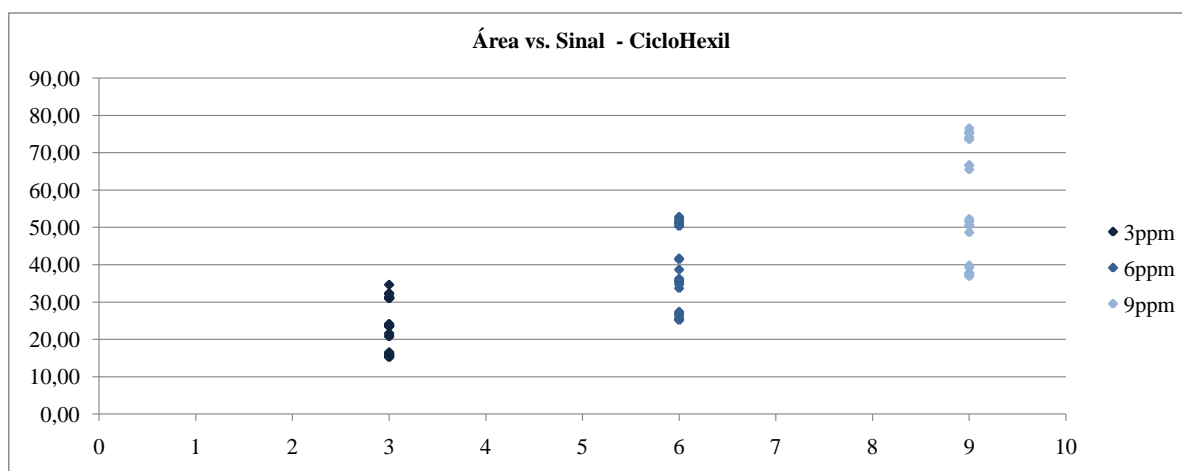


Figura G.4: Área do Pico vs. Sinal - Ciclohexil

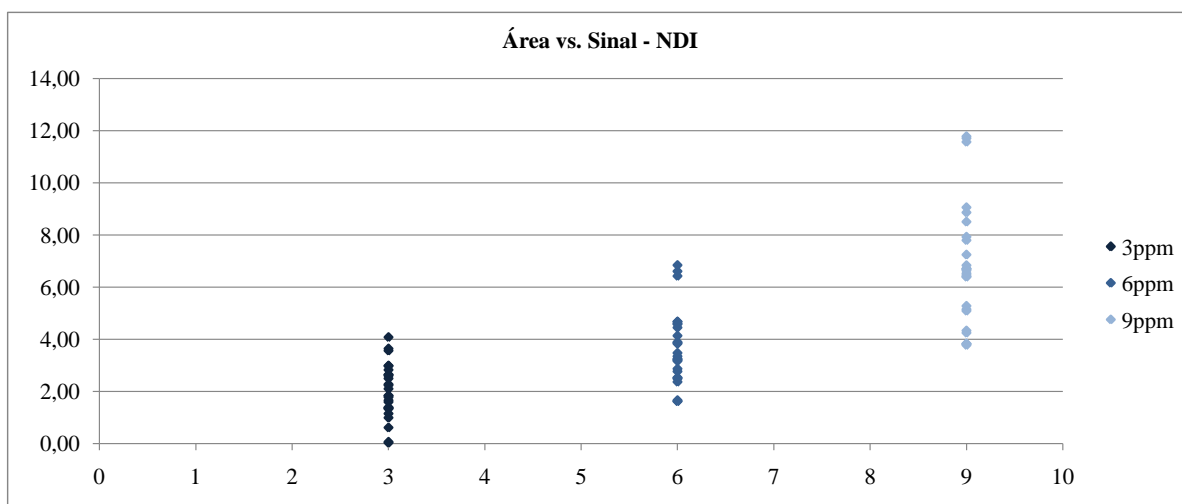


Figura G.5: Área do Pico vs. Sinal - NDI

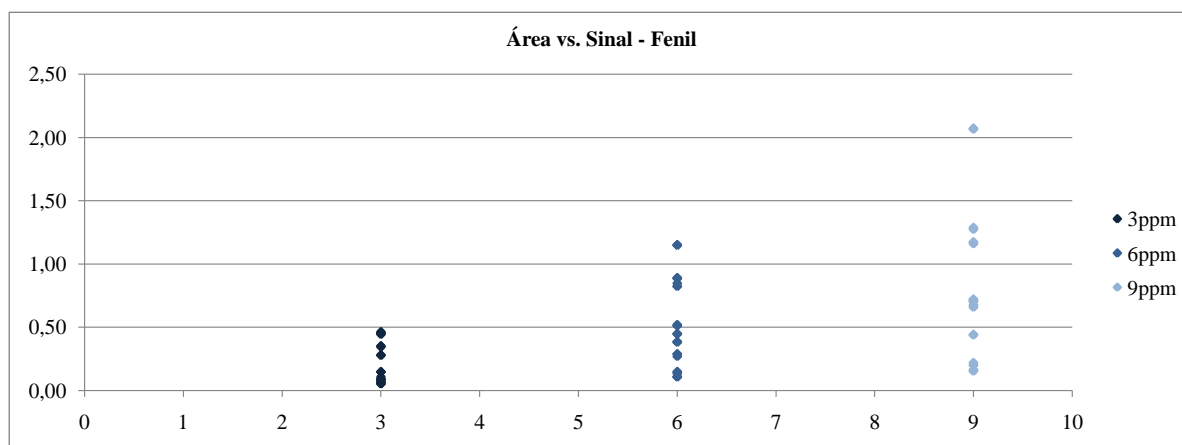


Figura G.6: Área do Pico vs. Sinal - Fenil

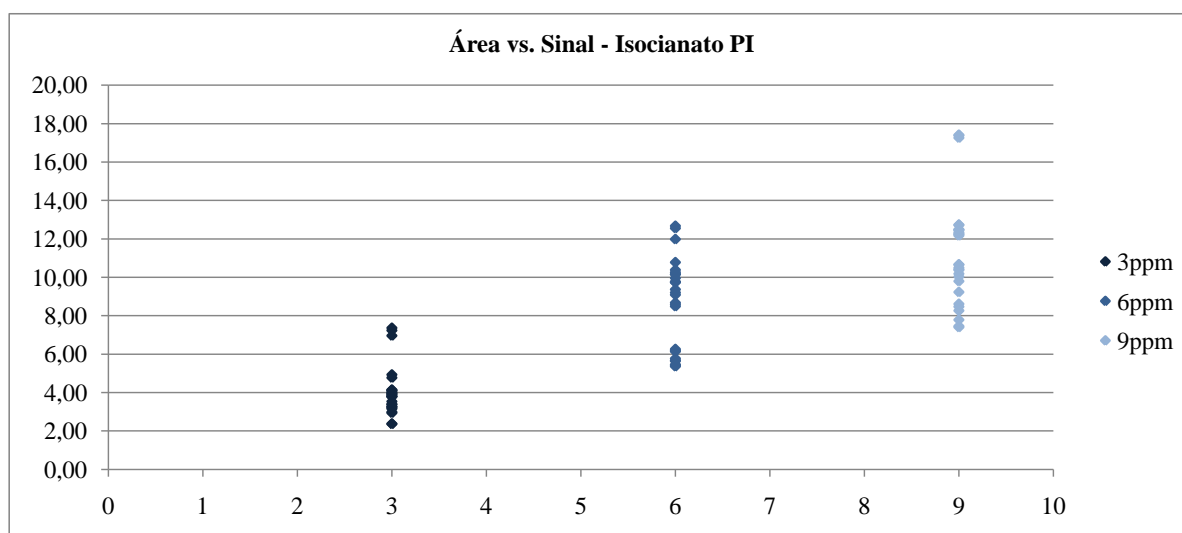


Figura G.7: Área do Pico vs. Sinal - PI

## G.2 Variabilidade dos dados obtidos

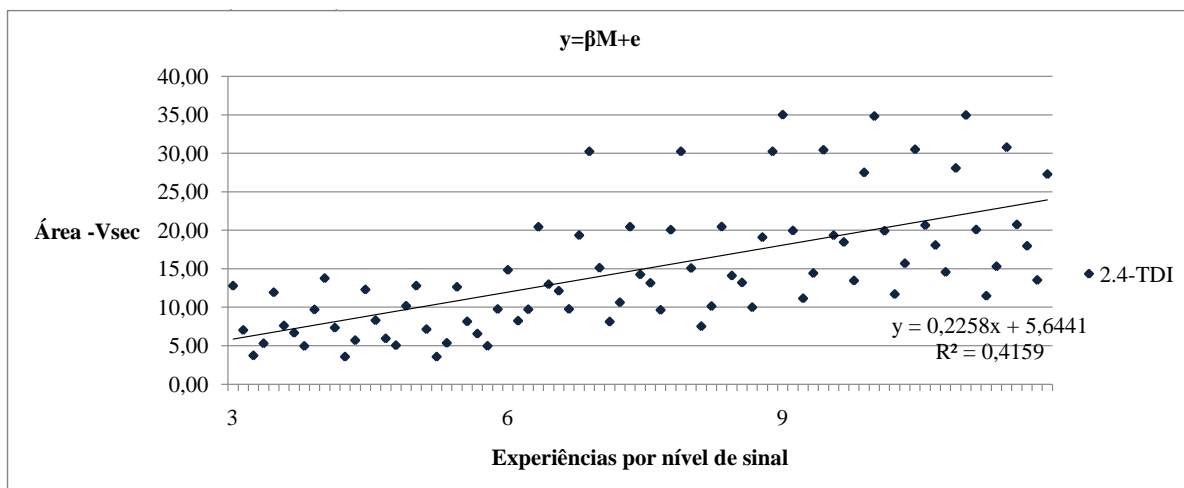


Figura G.8: Variabilidade - 2.4-TDI

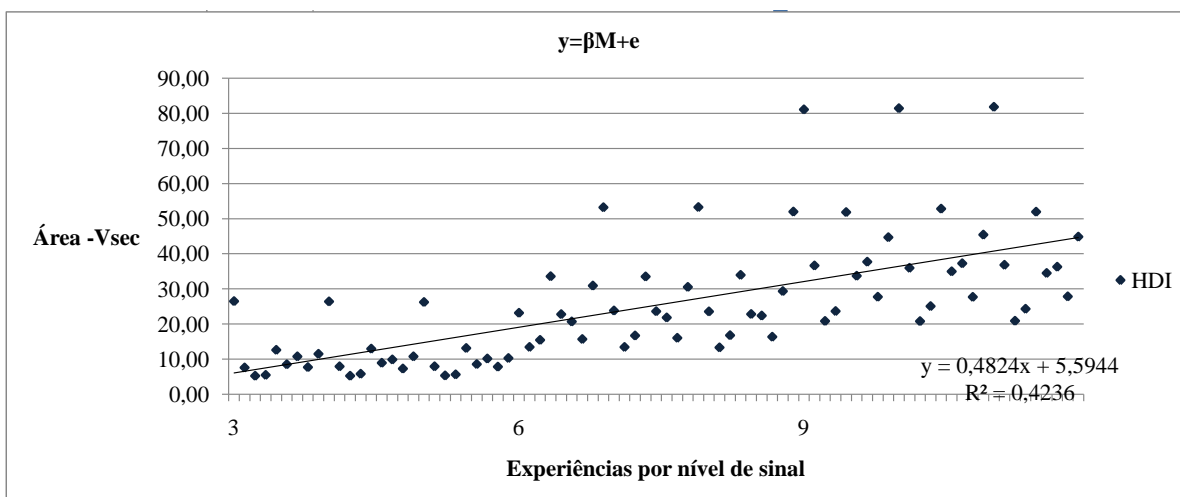


Figura G.9: Variabilidade - HDI



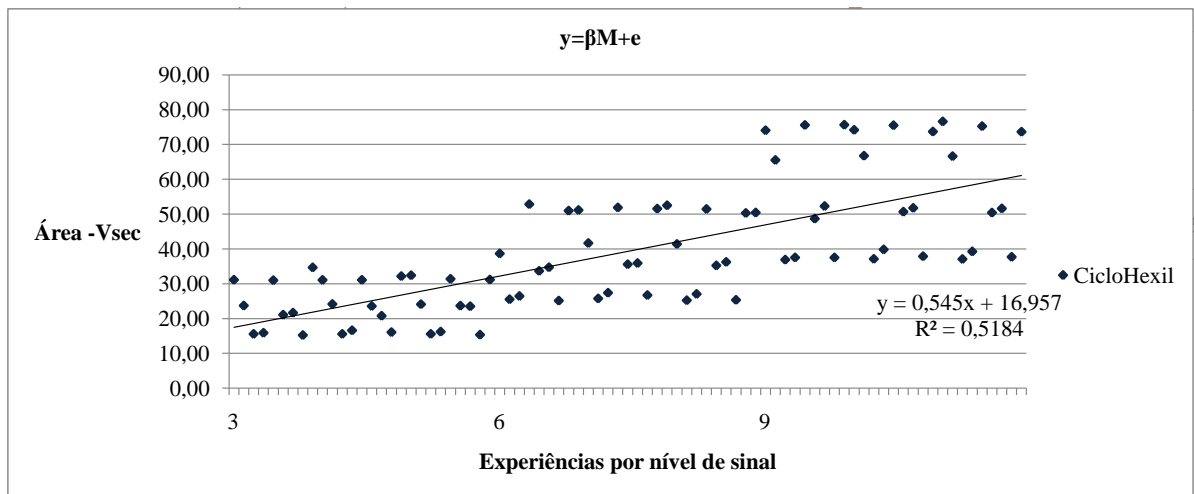


Figura G.10: Variabilidade - Ciclohexil

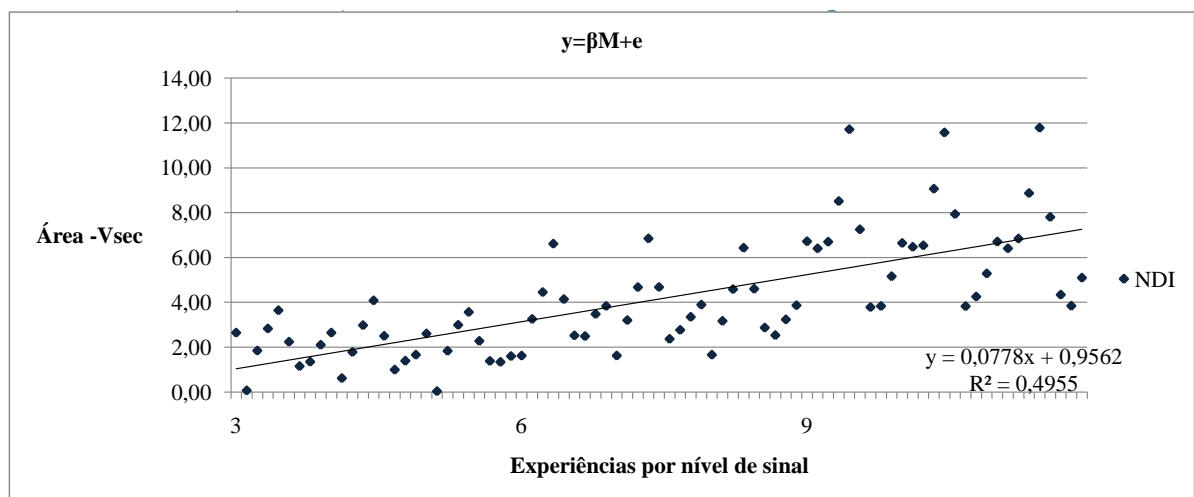


Figura G.11: Variabilidade - NDI

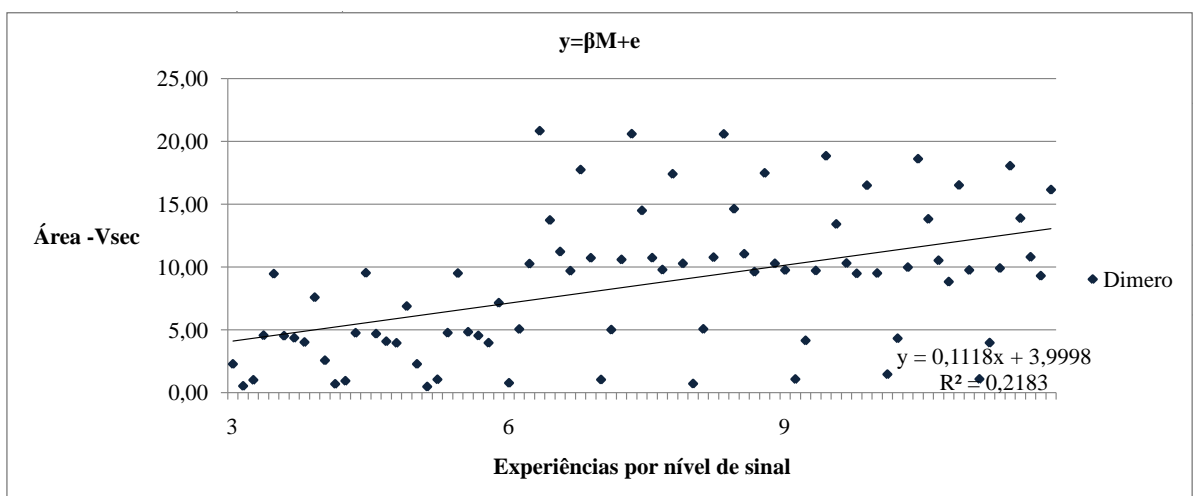


Figura G.12: Variabilidade - Dímero

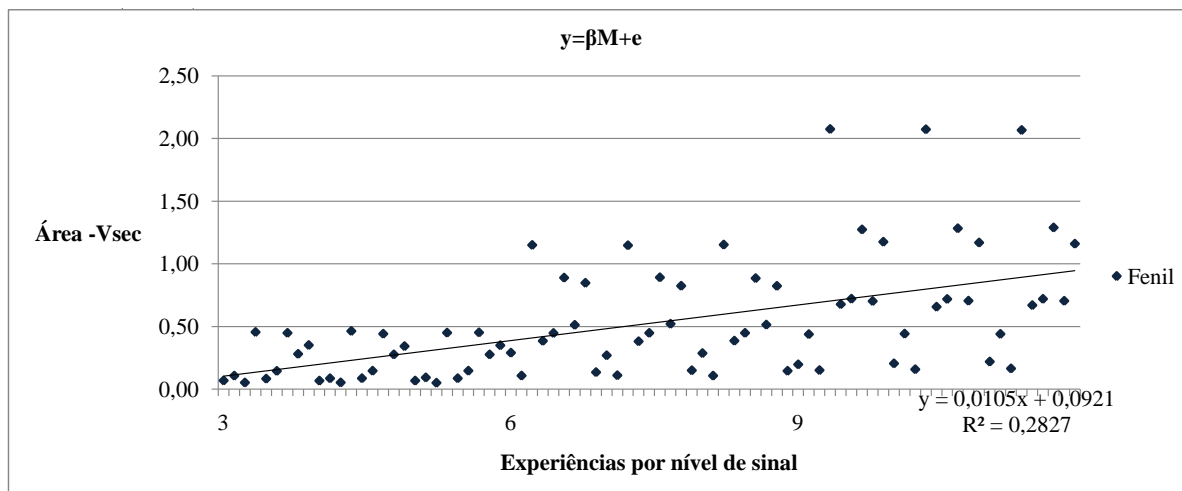


Figura G.13: Variabilidade - Fenil

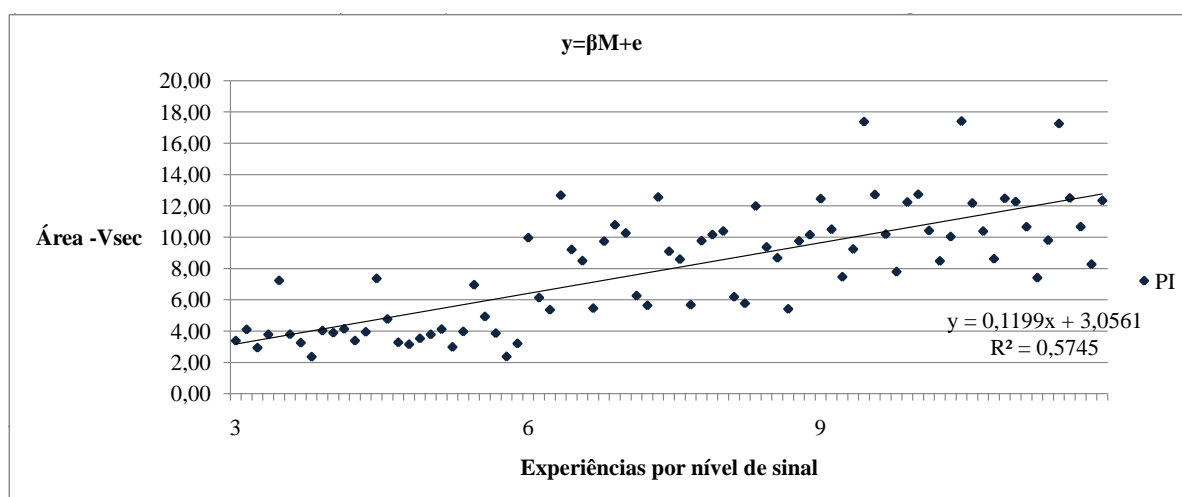


Figura G.14: Variabilidade - PI

### G.3 Carta de Controlo de Amplitudes - Repetição Área

2.6-TDI	$\bar{R}$	0,1946
	LSCR	0,6358
	LICR	0,0000
4.4'-MDI	$\bar{R}$	0,08042
	LSCR	0,2627
	LICR	0,0000
2.4-TDI	$\bar{R}$	0,1058
	LSCR	0,3457
	LICR	0,0000
HDI	$\bar{R}$	0,09983
	LSCR	0,3261
	LICR	0,0000
Ciclohexil	$\bar{R}$	0,2583
	LSCR	0,8439
	LICR	0,0000
NDI	$\bar{R}$	0,04000
	LSCR	0,1307
	LICR	0,0000
Dímero	$\bar{R}$	0,1055
	LSCR	0,3446
	LICR	0,0000
Fenil	$\bar{R}$	0,004640
	LSCR	0,01516
	LICR	0,0000
PI	$\bar{R}$	0,1009
	LSCR	0,3296
	LICR	0,0000

Tabela G.1: Limites de Controlo das Cartas de Amplitude - Repetição Área

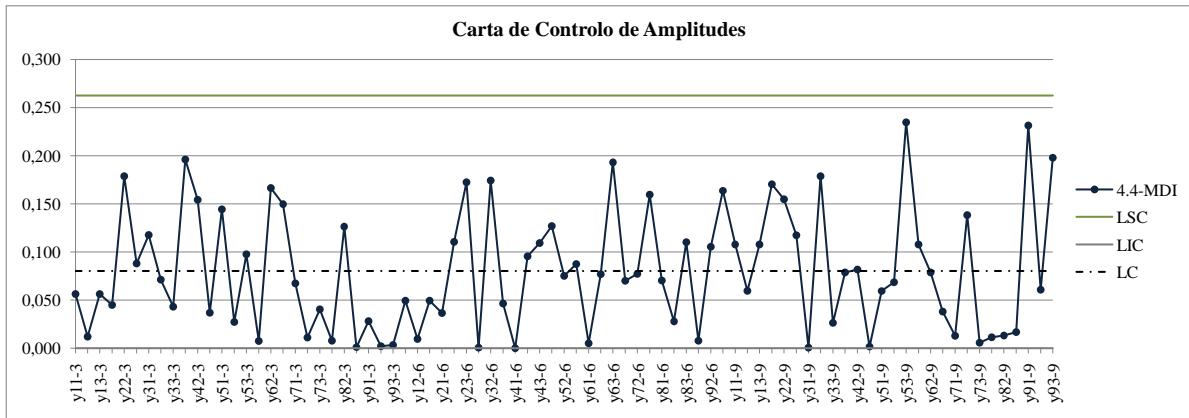


Figura G.15: Carta de Controle de Amplitudes - Repetição Área 4.4'-MDI

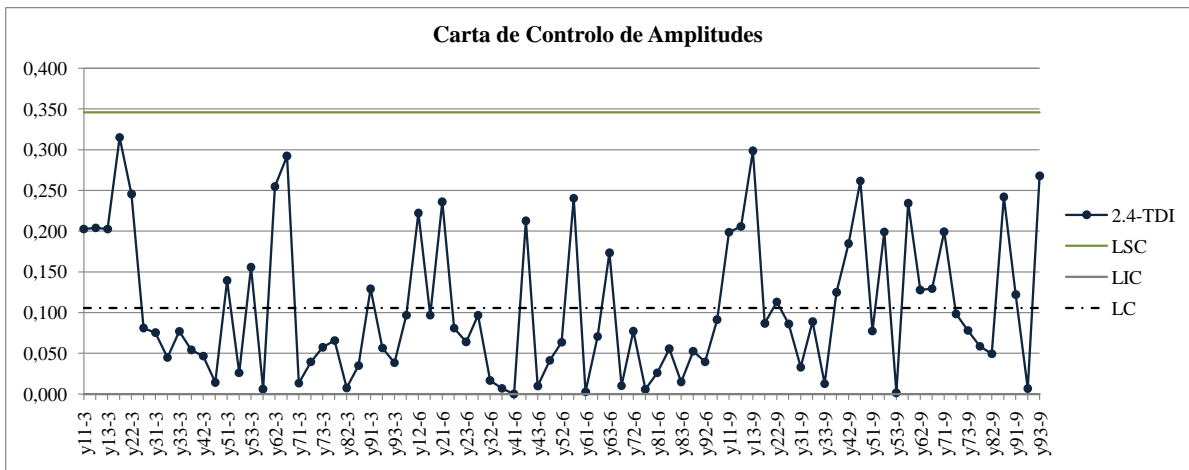


Figura G.16: Carta de Controle de Amplitudes - Repetição Área 2.4-TDI

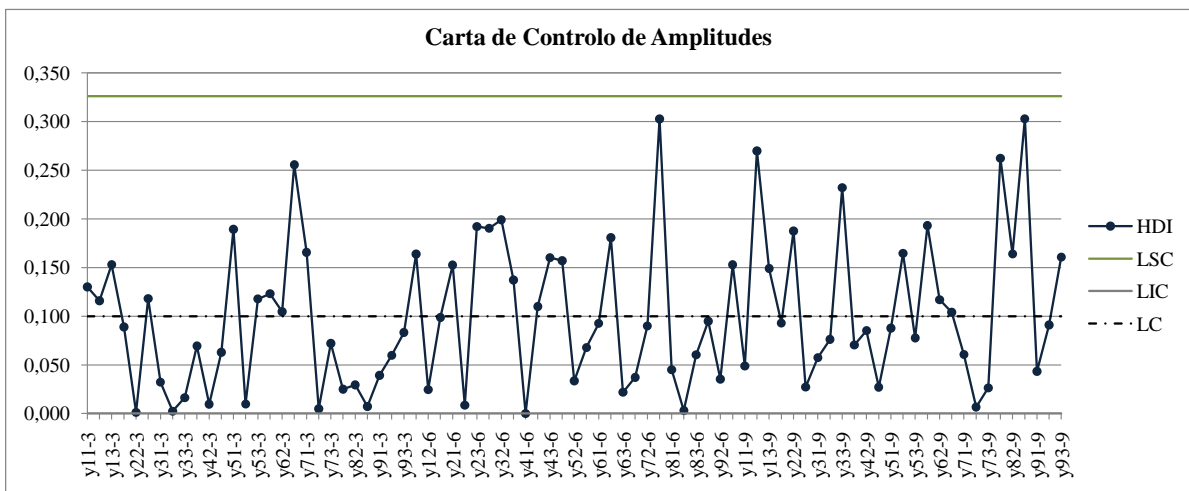


Figura G.17: Carta de Controle de Amplitudes - Repetição Área HDI

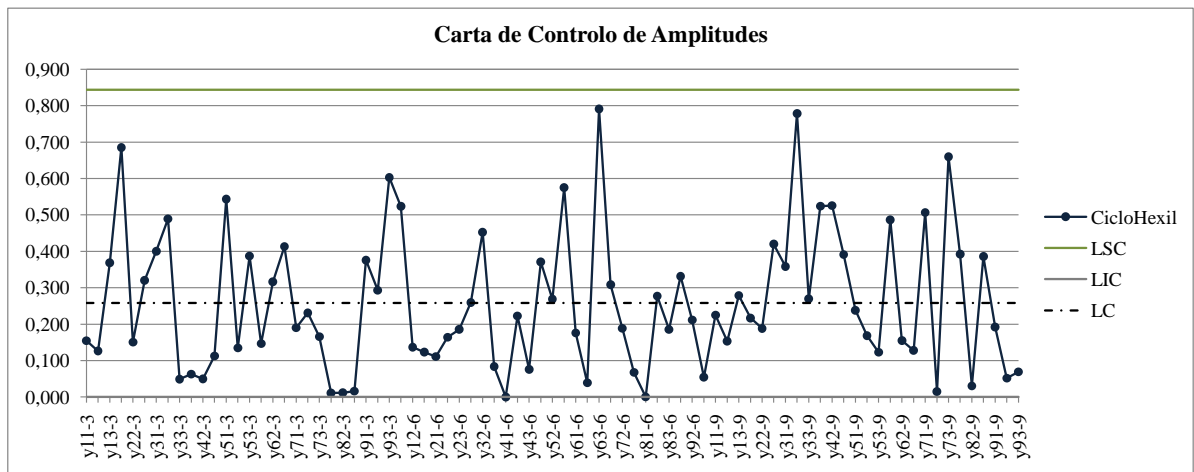


Figura G.18: Carta de Controle de Amplitudes - Repetição Área Ciclohexil

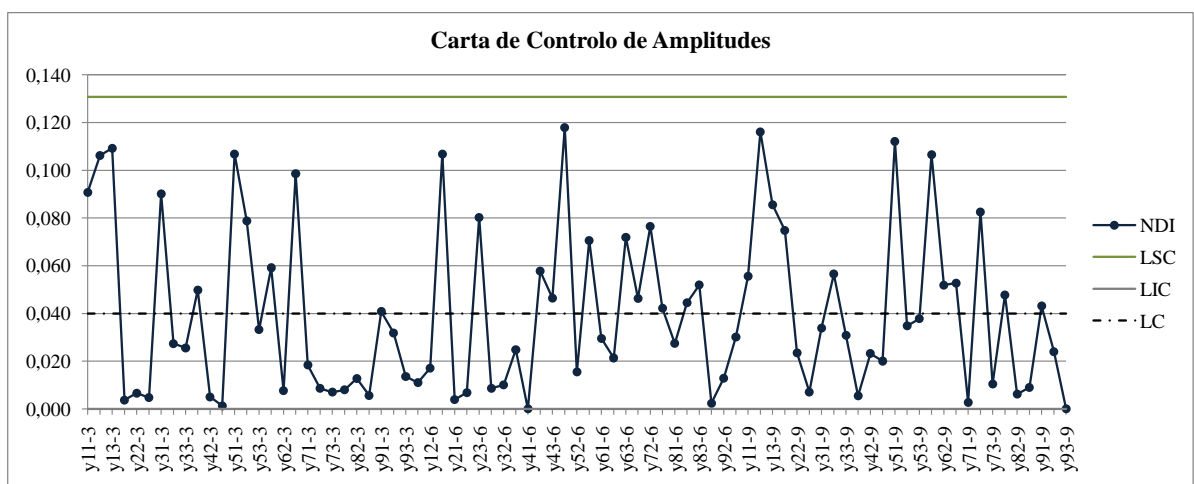


Figura G.19: Carta de Controle de Amplitudes - Repetição Área NDI

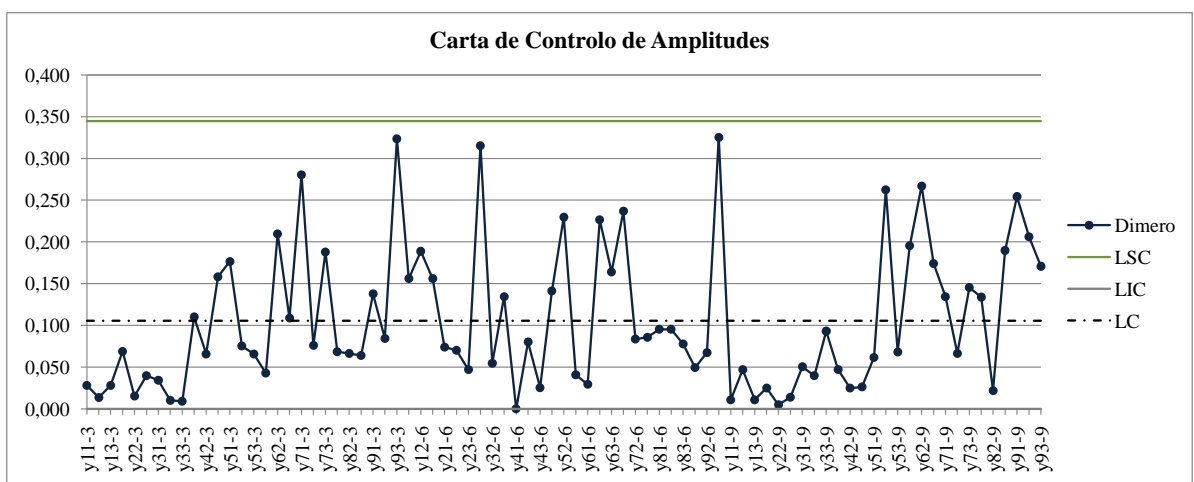


Figura G.20: Carta de Controle de Amplitudes - Repetição Área Dímero

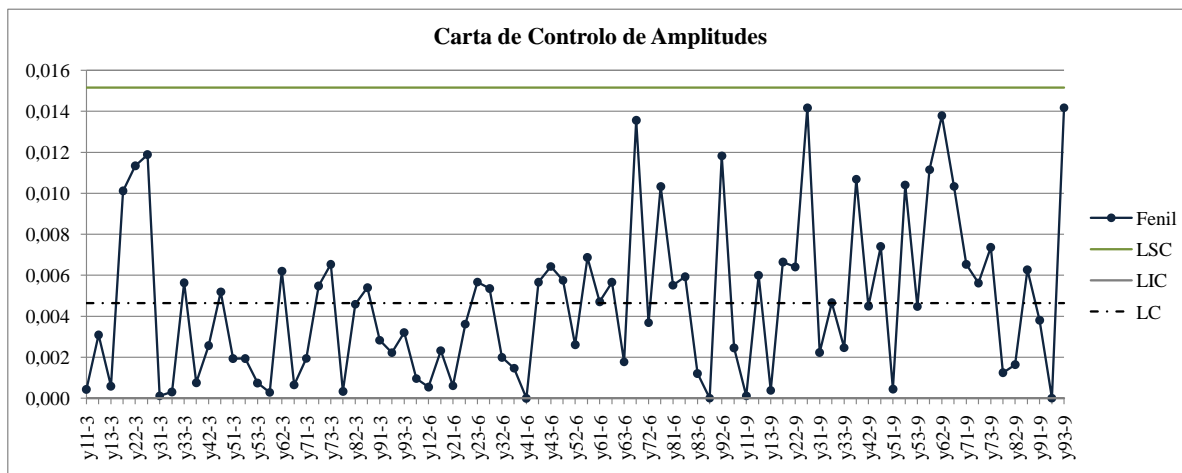


Figura G.21: Carta de Controle de Amplitudes - Repetição Área Fenil

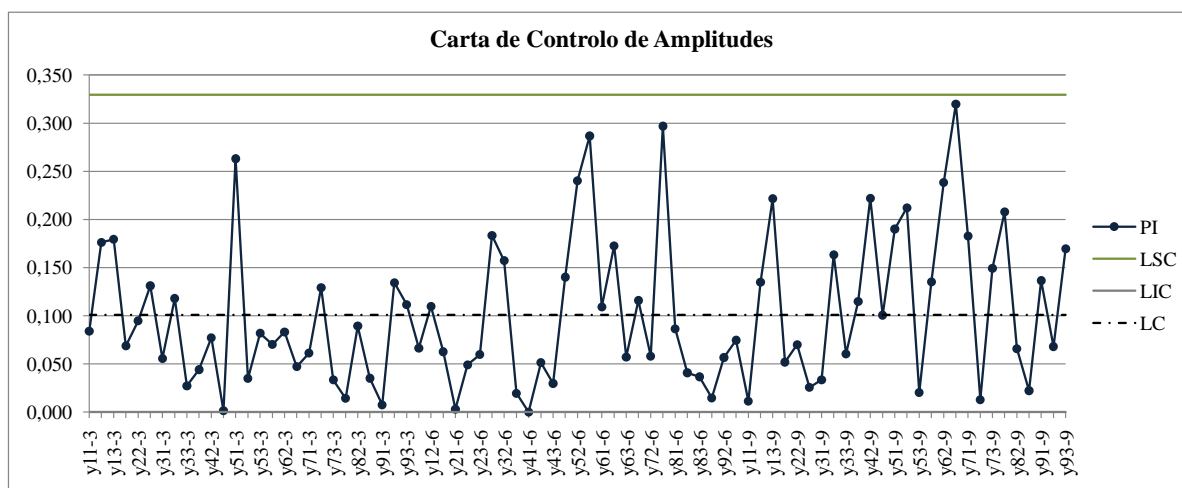


Figura G.22: Carta de Controle de Amplitudes - Repetição Área PI

## G.4 Carta de Controlo de Amplitudes - Replicação Área

Na tabela G.2 encontram-se os limites de controlo calculados na construção das cartas de controlo de amplitudes.

2.6-TDI	$\bar{R}$	1,172
	LSCR	3,018
	LICR	0,000
4.4'-MDI	$\bar{R}$	0,600
	LSCR	1,545
	LICR	0,000
2.4-TDI	$\bar{R}$	0,609
	LSCR	1,568
	LICR	0,000
HDI	$\bar{R}$	0,772
	LSCR	1,987
	LICR	0,000
Ciclohexil	$\bar{R}$	1,421
	LSCR	3,656
	LICR	0,000
NDI	$\bar{R}$	0,297
	LSCR	0,766
	LICR	0,000
Dímero	$\bar{R}$	0,367
	LSCR	0,946
	LICR	0,000
Fenil	$\bar{R}$	0,010
	LSCR	0,025
	LICR	0,000
PI	$\bar{R}$	0,474
	LSCR	1,220
	LICR	0,000

Tabela G.2: Limites de Controlo das Cartas de Amplitude - Replicação Área

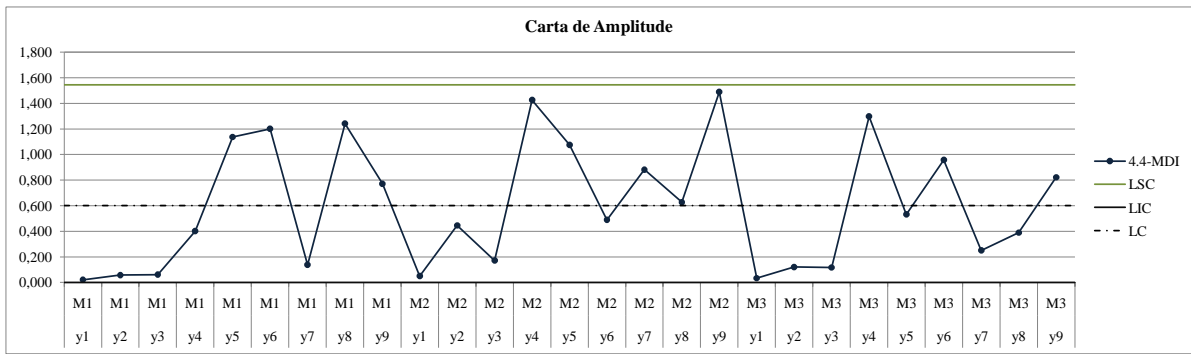


Figura G.23: Carta de Control de Amplitudes - Replicação Área 4.4'-MDI

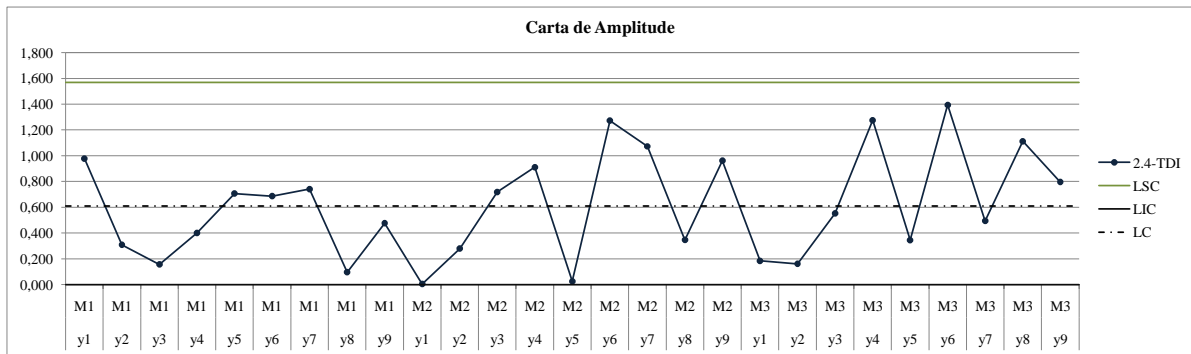


Figura G.24: Carta de Control de Amplitudes - Replicação Área 2.4-TDI

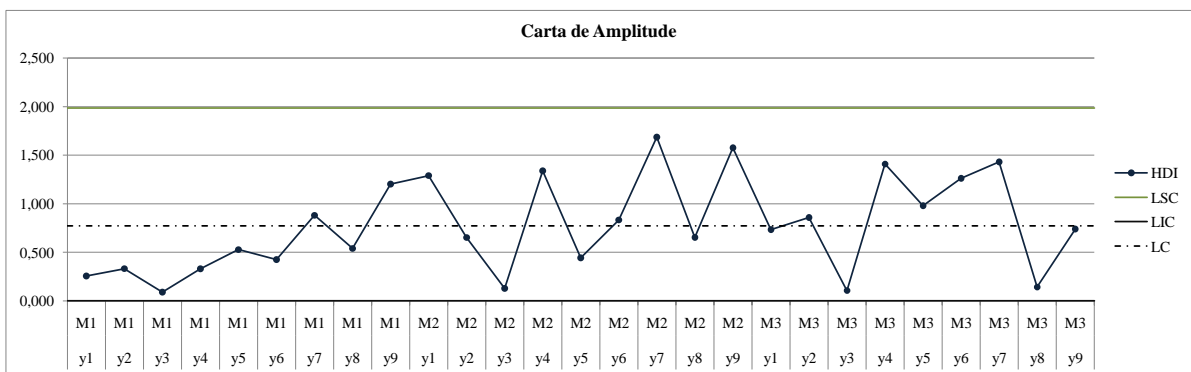


Figura G.25: Carta de Control de Amplitudes - Replicação Área HDI



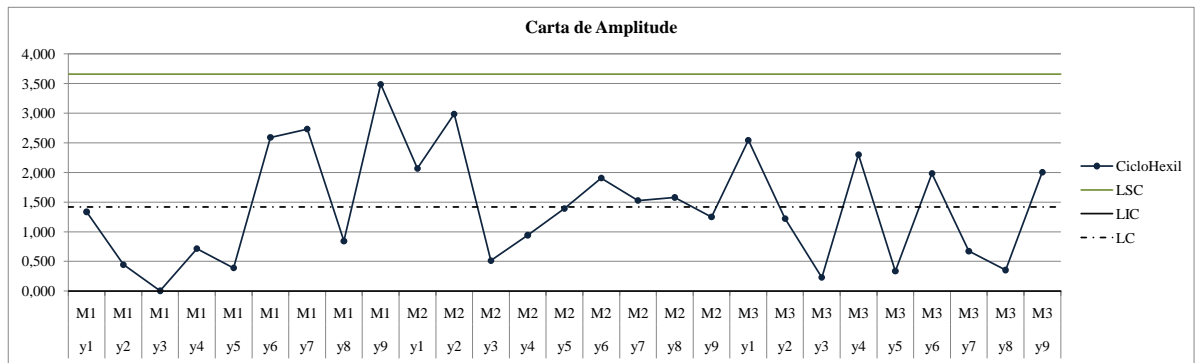


Figura G.26: Carta de Controlo de Amplitudes - Replicação Área Ciclohexil

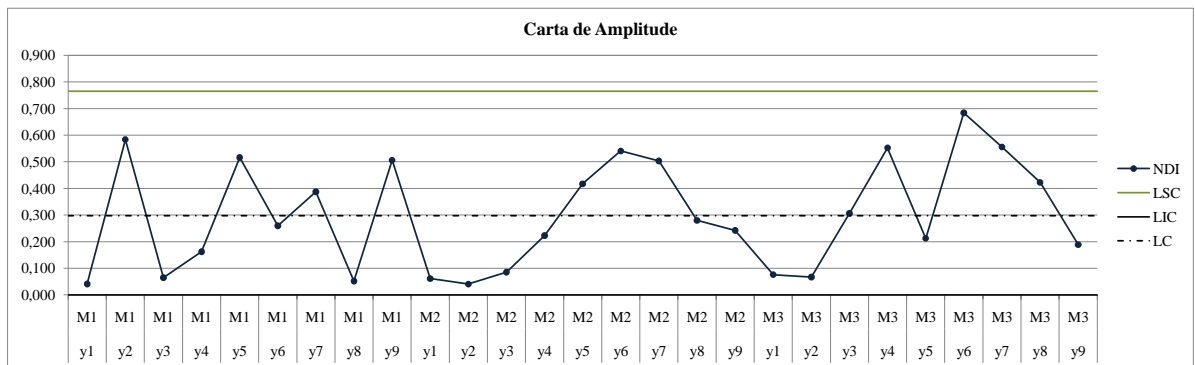


Figura G.27: Carta de Controlo de Amplitudes - Replicação Área NDI

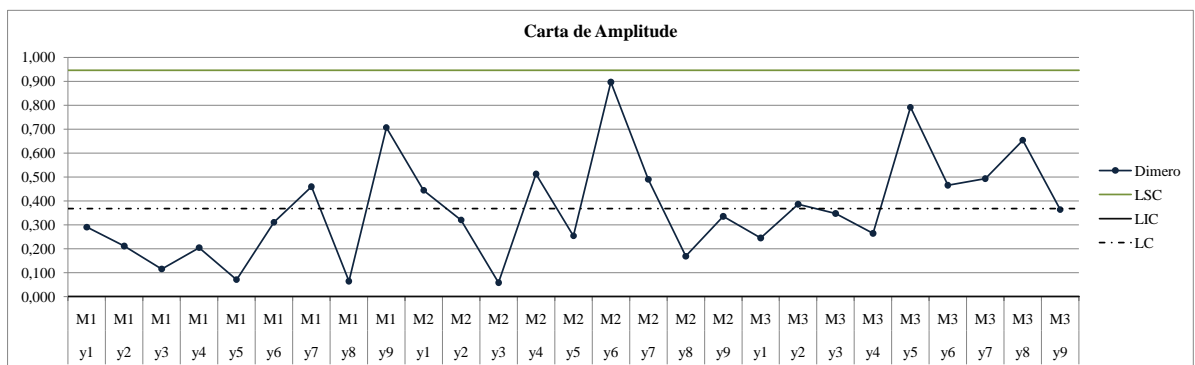


Figura G.28: Carta de Controlo de Amplitudes - Replicação Área Dímero

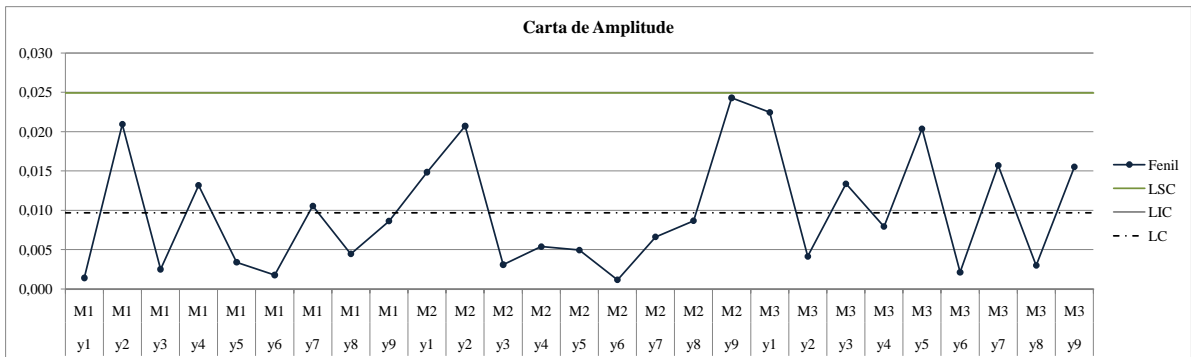


Figura G.29: Carta de Controlo de Amplitudes - Replicação Área Fenil

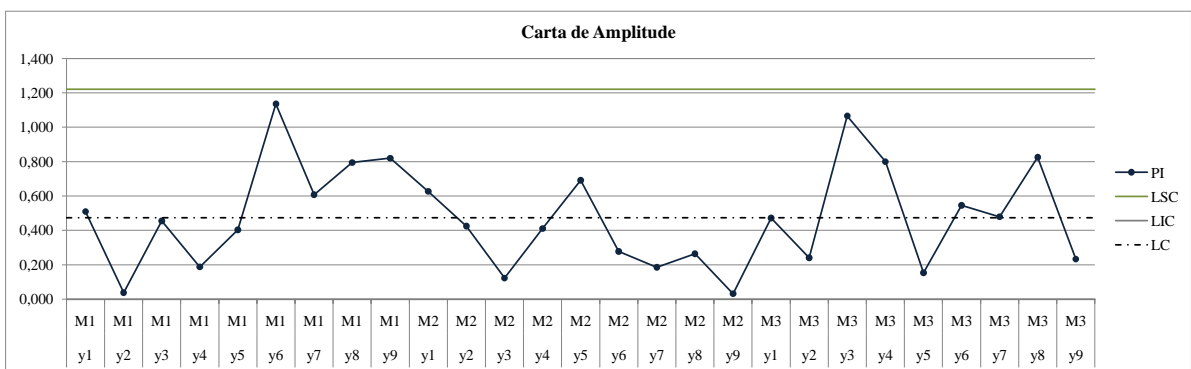


Figura G.30: Carta de Controlo de Amplitudes - Replicação Área PI

## G.5 Razão Sinal-Ruído: Característica Dinâmica Área

Experiência	$\beta$	$SS_T$	$SS_\beta$	$SS_e$	$V_e$	$S/N$
1	0,193	14,10	14,07	0,03056	0,003820	9,887
2	3,073	3670	3568	101,6	12,70	-1,303
3	1,176	527,6	523,1	4,505	0,5631	3,900
4	1,458	812,8	803,1	9,730	1,216	2,416
5	2,810	3009	2985	24,21	3,026	4,161
6	1,948	1447	1435	12,47	1,558	3,862
7	1,698	1093	1090	3,590	0,4487	8,076
8	1,426	780,3	768,4	11,82	1,478	1,377
9	2,761	2912	2882	30,03	3,753	3,073

Tabela G.3: Cálculo S/N Área - 4.4'-MDI

Experiência	$\beta$	$SS_T$	$SS_\beta$	$SS_e$	$V_e$	$S/N$
1	4,246	6917	6816	101,5	12,68	1,520
2	2,312	2027	2020	6,157	0,7696	8,415
3	1,281	621,2	620,3	0,868	0,1085	11,80
4	1,694	1086	1084	1,791	0,2239	11,08
5	3,449	4510	4497	12,33	1,541	8,876
6	2,292	1992	1986	6,760	0,8450	7,933
7	2,059	1605	1603	2,367	0,296	11,56
8	1,574	937,8	936,1	1,709	0,2136	10,64
9	3,136	3721	3717	4,058	0,5073	12,87

Tabela G.4: Cálculo S/N Área - 2.4-TDI

Experiência	$\beta$	$SS_T$	$SS_\beta$	$SS_e$	$V_e$	$S/N$
1	8,962	30365	30358	6,843	0,8553	19,73
2	3,908	5827	5774	52,42	6,553	3,671
3	2,248	1918	1910	7,970	0,9963	7,050
4	2,646	2667	2647	19,82	2,478	4,507
5	5,638	12072	12016	56,34	7,043	6,543
6	3,759	5364	5340	23,95	2,994	6,735
7	3,921	5842	5812	30,58	3,822	6,042
8	2,923	3248	3230	17,92	2,240	5,811
9	4,911	9169	9116	52,17	6,521	5,677

Tabela G.5: Cálculo S/N Área - HDI

Experiência	$\beta$	$SS_T$	$SS_\beta$	$SS_e$	$V_e$	$S/N$
1	8,547	27735	27611	123,6	15,45	6,743
2	7,236	19845	19795	50,43	6,304	9,193
3	4,230	6790	6762	28,39	3,549	7,022
4	4,447	7508	7475	33,01	4,126	6,803
5	8,606	28093	27994	99,44	12,43	7,749
6	5,765	12675	12564	110,9	13,86	3,795
7	5,924	13332	13267	65,01	8,126	6,351
8	4,288	6976	6949	26,10	3,263	7,506
9	8,509	27549	27370	178,4	22,30	5,111

Tabela G.6: Cálculo S/N Área - Ciclohexil

Experiência	$\beta$	$SS_T$	$SS_\beta$	$SS_e$	$V_e$	$S/N$
1	0,7237	199,4	198,0	1,417	0,1771	4,705
2	0,5417	132,0	110,9	21,08	2,635	-9,637
3	0,6734	174,9	171,4	3,465	0,4331	0,1878
4	0,9163	321,2	317,4	3,855	0,4819	2,405
5	1,2396	583,9	580,8	3,096	0,3870	5,985
6	0,8152	252,6	251,2	1,361	0,1701	5,915
7	0,4348	71,94	71,47	0,4692	0,05865	5,080
8	0,4393	73,12	72,94	0,1736	0,02170	9,489
9	0,5714	123,7	123,4	0,2359	0,02949	10,44

Tabela G.7: Cálculo S/N Área - NDI

Experiência	$\beta$	$SS_T$	$SS_\beta$	$SS_e$	$V_e$	$S/N$
1	1,245	624,9	585,8	39,08	4,885	-5,022
2	0,1409	7,760	7,503	0,2578	0,03222	-2,123
3	0,5613	131,4	119,1	12,34	1,543	-6,956
4	1,319	692,7	658,0	34,65	4,331	-3,987
5	2,532	2581	2424	156,5	19,56	-4,879
6	1,771	1243	1186	56,95	7,119	-3,584
7	1,381	753,9	720,7	33,24	4,155	-3,408
8	1,215	585,1	558,1	27,01	3,376	-3,619
9	2,178	1886	1793	92,86	11,61	-3,914

Tabela G.8: Cálculo S/N Área - Dímero

Experiência	$\beta$	$SS_T$	$SS_\beta$	$SS_e$	$V_e$	$S/N$
1	0,02323	0,2045	0,2040	0,0004501	0,00005626	9,818
2	0,04712	0,8468	0,8392	0,007591	0,0009488	3,687
3	0,01768	0,1183	0,1182	0,0001216	0,00001520	13,13
4	0,2134	17,44	17,22	0,2205	0,02756	2,176
5	0,06800	1,801	1,748	0,05346	0,006682	-1,615
6	0,07618	2,218	2,193	0,02413	0,003016	2,836
7	0,1444	7,889	7,886	0,003208	0,0004010	17,16
8	0,08141	2,514	2,505	0,008208	0,001026	8,100
9	0,1312	6,524	6,510	0,01324	0,001654	10,17

Tabela G.9: Cálculo S/N Área - Fenil

Experiência	$\beta$	$SS_T$	$SS_\beta$	$SS_e$	$V_e$	$S/N$
1	1,473	831,1	820,2	10,90	1,363	2,013
2	1,336	695,6	674,3	21,23	2,654	-1,743
3	0,9246	326,4	323,1	3,298	0,4123	3,161
4	1,051	421,4	417,6	3,822	0,4778	3,635
5	2,001	1519	1513	6,330	0,7912	7,038
6	1,436	782,5	779,7	2,785	0,3481	7,726
7	1,235	582,5	576,4	6,170	0,7713	2,954
8	0,9127	315,7	314,9	0,8398	0,1050	8,994
9	1,432	781,8	775,0	6,787	0,8483	3,827

Tabela G.10: Cálculo S/N Área - PI

## G.6 Análise Respostas Médias: Área

### G.6.1 Variabilidade: Razão Sinal-Ruído

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	4,161	6,793	5,042	5,707
2	3,479	1,411	1,395	3,545
3	4,175	3,612	5,379	2,564
Efeito	0,696	5,382	3,984	3,142
Posição	4	1	2	3

Tabela G.11: Respostas S/N médias - 4.4'-MDI

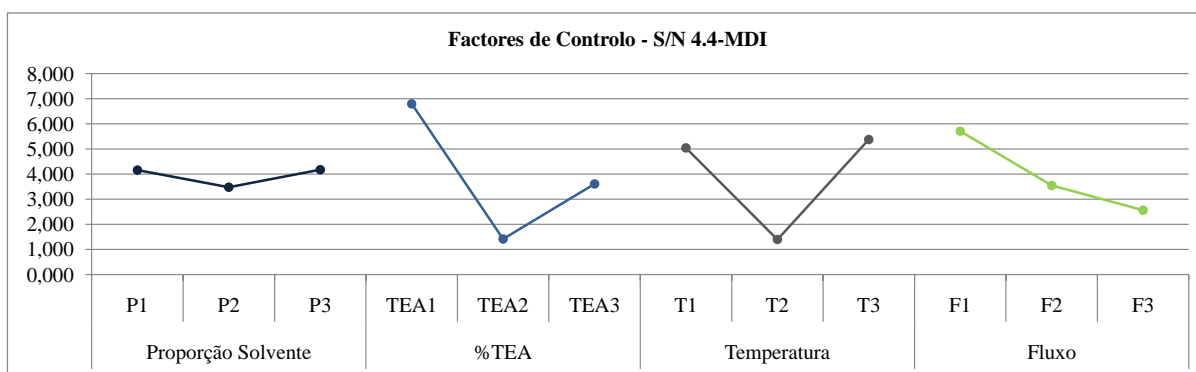


Figura G.31: Factores de Controlo sobre S/N - 4.4'-MDI

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	7,243	8,052	6,698	7,756
2	9,295	9,311	10,788	9,303
3	11,692	10,867	10,744	11,171
Efeito	4,449	2,815	4,090	3,415
Posição	1	4	2	3

Tabela G.12: Respostas S/N médias - 2.4-TDI

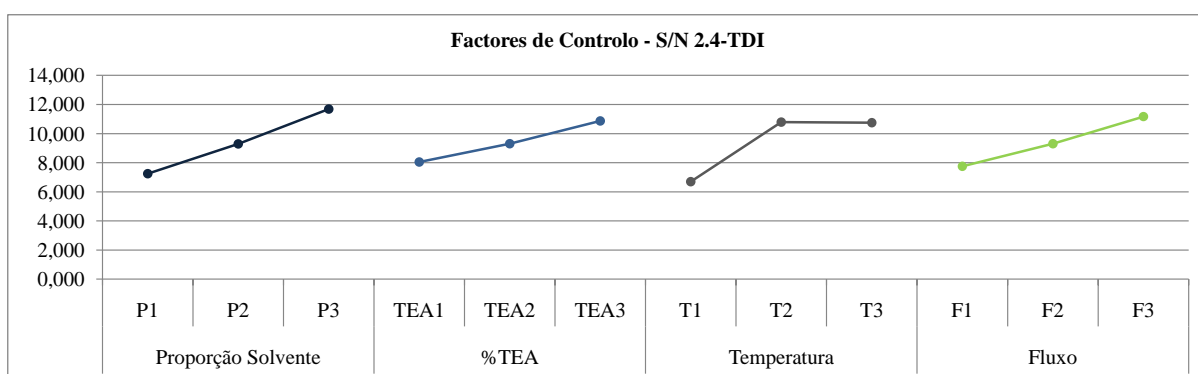


Figura G.32: Factores de Controlo sobre S/N - 2.4-TDI

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	10,149	10,092	10,758	10,649
2	5,928	5,342	4,618	5,483
3	5,843	6,487	6,545	5,789
Efeito	4,306	4,750	6,139	5,166
Posição	4	3	1	2

Tabela G.13: Respostas S/N médias - HDI

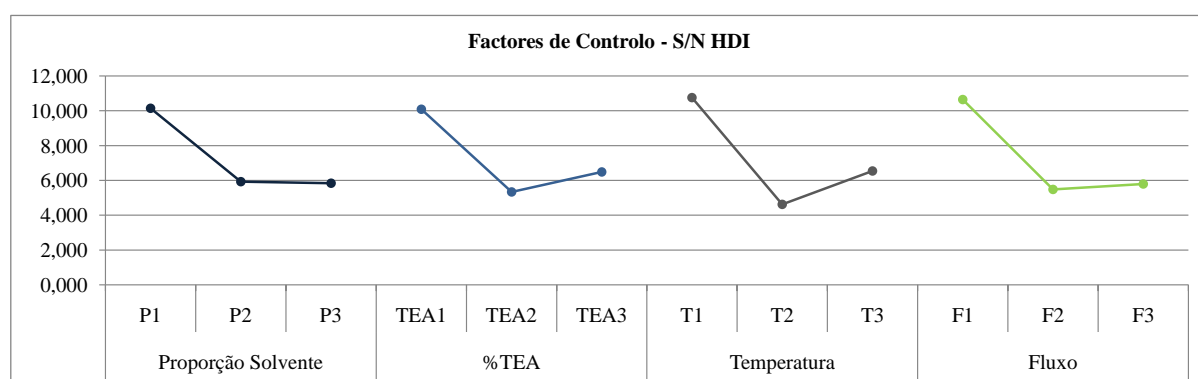


Figura G.33: Factores de Controlo sobre S/N - HDI



Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	7,653	6,633	6,015	6,534
2	6,116	8,149	7,036	6,446
3	6,323	5,310	7,041	7,111
Efeito	1,537	2,840	1,026	0,664
Posição	2	1	3	4

Tabela G.14: Respostas S/N médias - Ciclohexil

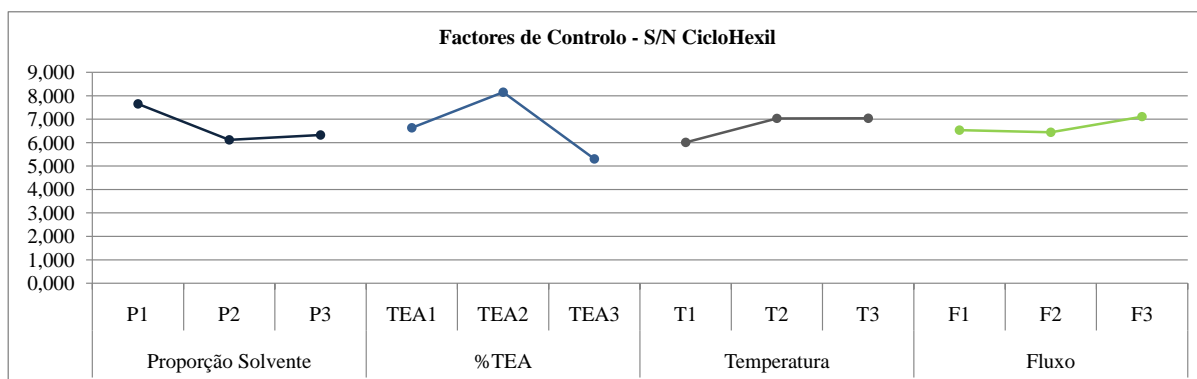


Figura G.34: Factores de Controlo sobre S/N - Ciclohexil

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	-1,581	4,063	6,703	7,044
2	4,768	1,946	1,070	0,453
3	8,337	5,515	3,751	4,027
Efeito	9,918	3,569	5,634	6,591
Posição	1	4	3	2

Tabela G.15: Respostas S/N médias - NDI

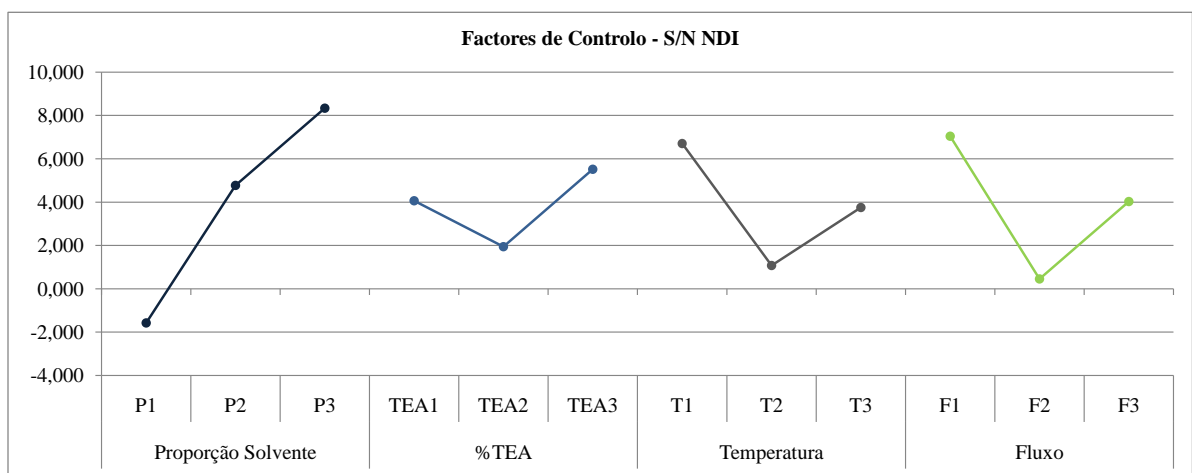


Figura G.35: Factores de Controlo sobre S/N - NDI

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	-4,700	-4,139	-4,075	-4,605
2	-4,150	-3,540	-3,341	-3,038
3	-3,647	-4,818	-5,081	-4,854
Efeito	1,053	1,278	1,740	1,816
Posição	4	3	2	1

Tabela G.16: Respostas S/N médias - Dímero

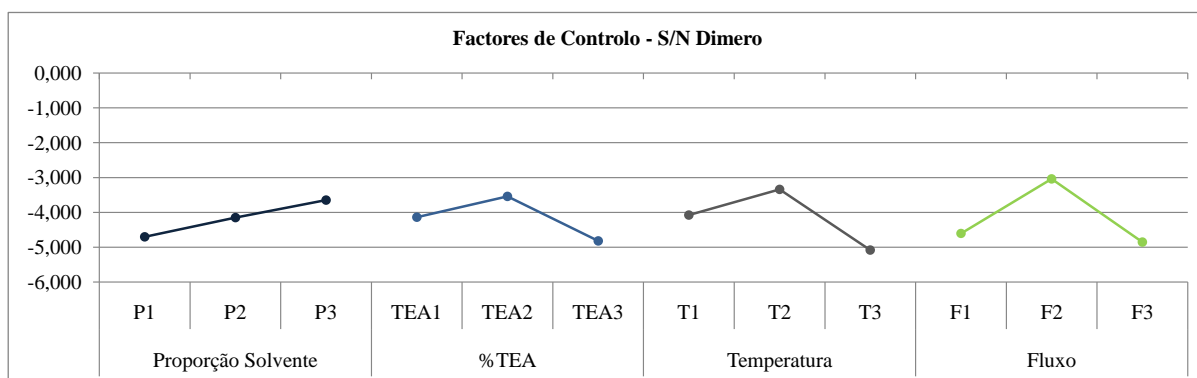


Figura G.36: Factores de Controlo sobre S/N - Dímero

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	8,879	9,719	6,918	6,125
2	1,132	3,391	5,346	7,895
3	11,812	8,714	9,560	7,803
Efeito	10,680	6,328	4,214	1,769
Posição	1	2	3	4

Tabela G.17: Respostas S/N médias - Fenil

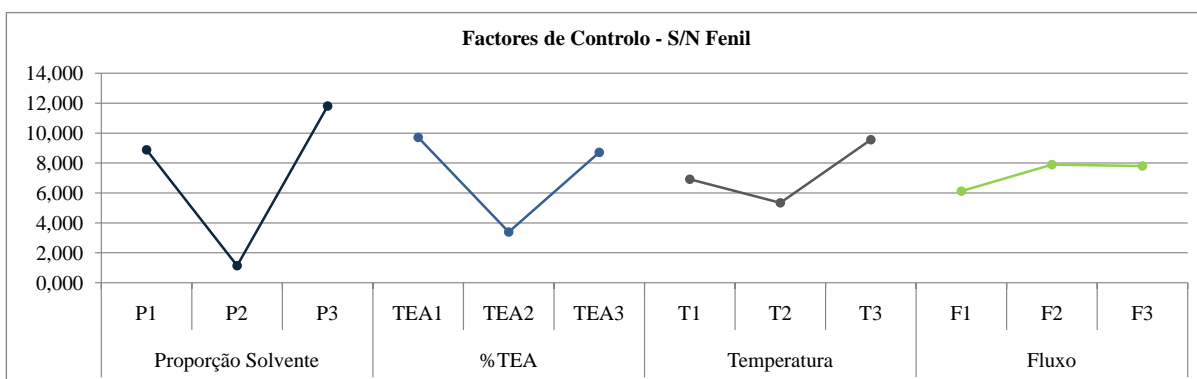


Figura G.37: Factores de Controlo sobre S/N - Fenil

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	1,144	2,867	6,244	4,293
2	6,133	4,763	1,907	2,979
3	5,259	4,905	4,384	5,264
Efeito	4,989	2,037	4,338	2,285
Posição	1	4	2	3

Tabela G.18: Respostas S/N médias - PI

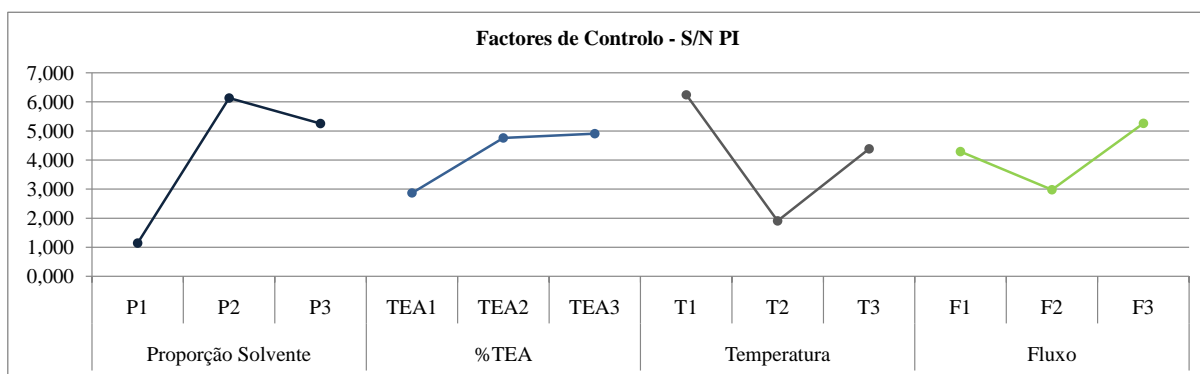


Figura G.38: Factores de Control sobre S/N - PI

## G.6.2 Sensibilidade: Declive da Recta Linear

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	1,481	1,116	1,189	1,921
2	2,072	2,436	2,430	2,240
3	1,962	1,962	1,895	1,353
Efeito	0,5913	1,320	1,241	0,886
Posição	4	1	2	3

Tabela G.19: Respostas  $\beta$  médias - 4.4'-MDI

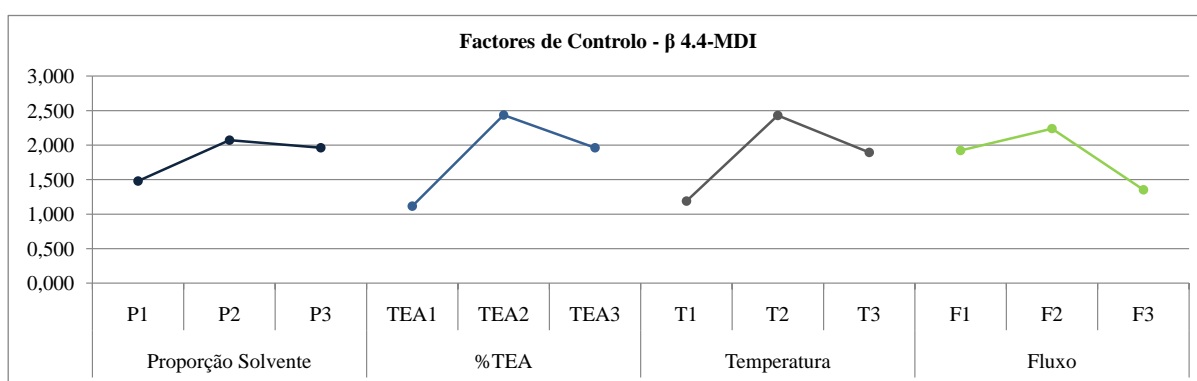


Figura G.39: Factores de Controlo sobre  $\beta$  - 4.4'-MDI

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	2,613	2,666	2,704	3,610
2	2,478	2,445	2,380	2,221
3	2,256	2,236	2,263	1,516
Efeito	0,3570	0,4302	0,4408	2,094
Posição	4	3	2	1

Tabela G.20: Respostas  $\beta$  médias - 2.4-TDI

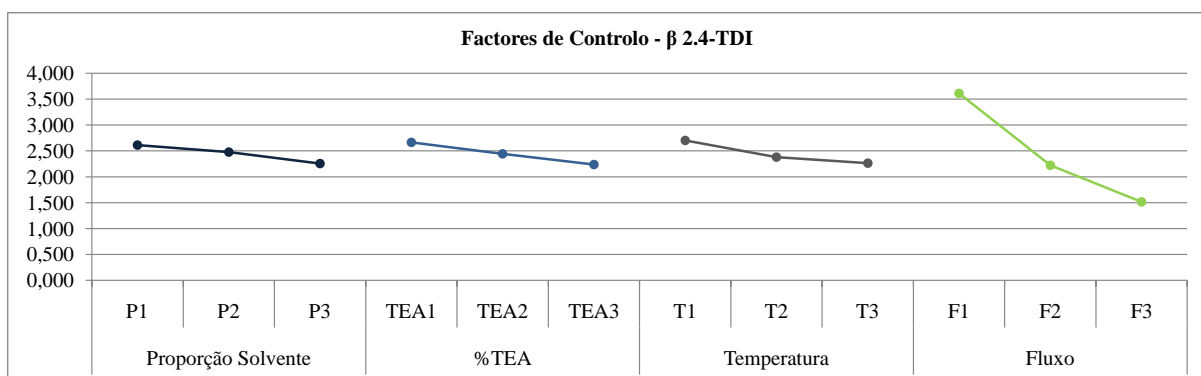


Figura G.40: Factores de Controlo sobre  $\beta$  - 2.4-TDI

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	5,039	5,176	5,215	6,504
2	4,014	4,157	3,822	3,863
3	3,918	3,639	3,936	2,606
Efeito	1,121	1,537	1,393	3,898
Posição	4	2	3	1

Tabela G.21: Respostas  $\beta$  médias - HDI

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	6,671	6,306	6,200	8,554
2	6,273	6,710	6,731	6,309
3	6,240	6,168	6,253	4,321
Efeito	0,4304	0,5419	0,5310	4,233
Posição	4	2	3	1

Tabela G.22: Respostas  $\beta$  médias - Ciclohexil

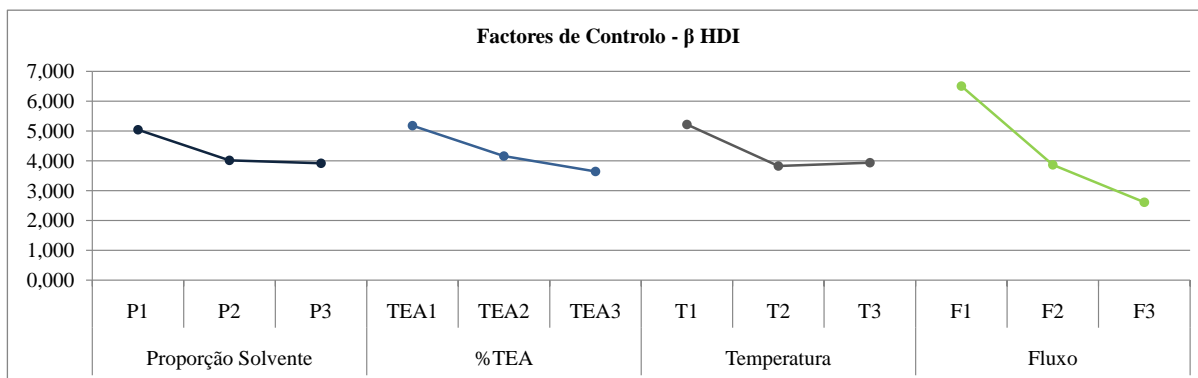


Figura G.41: Factores de Control sobre  $\beta$  - HDI

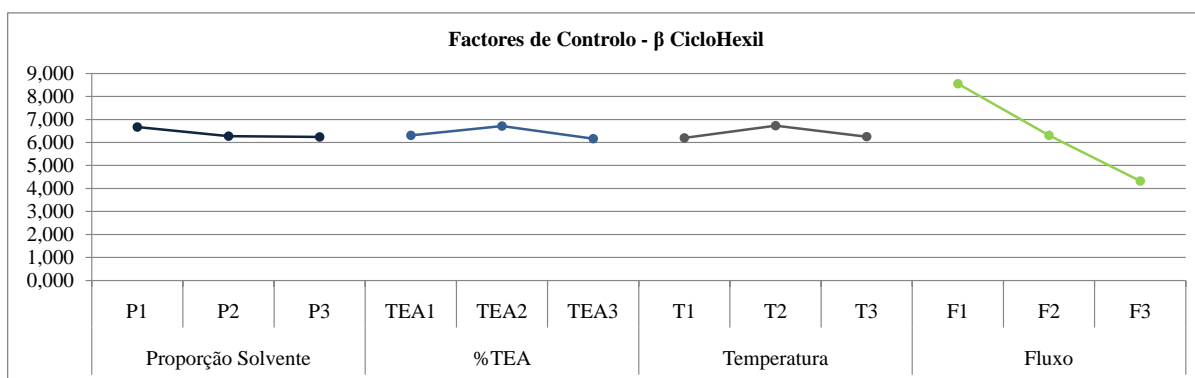


Figura G.42: Factores de Control sobre  $\beta$  - Ciclohexil

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	0,6463	0,6916	0,6594	0,8449
2	0,9904	0,7402	0,6765	0,5973
3	0,4818	0,6867	0,7826	0,6763
Efeito	0,5085	0,0535	0,1232	0,2476
Posição	1	4	3	2

Tabela G.23: Respostas  $\beta$  médias - NDI

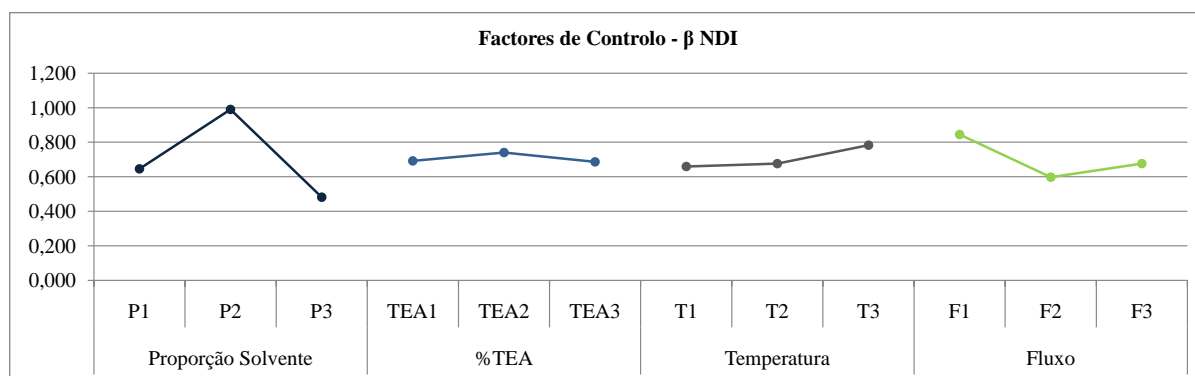


Figura G.43: Factores de Controlo sobre  $\beta$  - NDI



Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	0,6490	1,315	1,410	1,985
2	1,874	1,296	1,213	1,098
3	1,591	1,504	1,491	1,032
Efeito	1,225	0,2076	0,2787	0,9533
Posição	1	4	3	2

Tabela G.24: Respostas  $\beta$  médias - Dímero

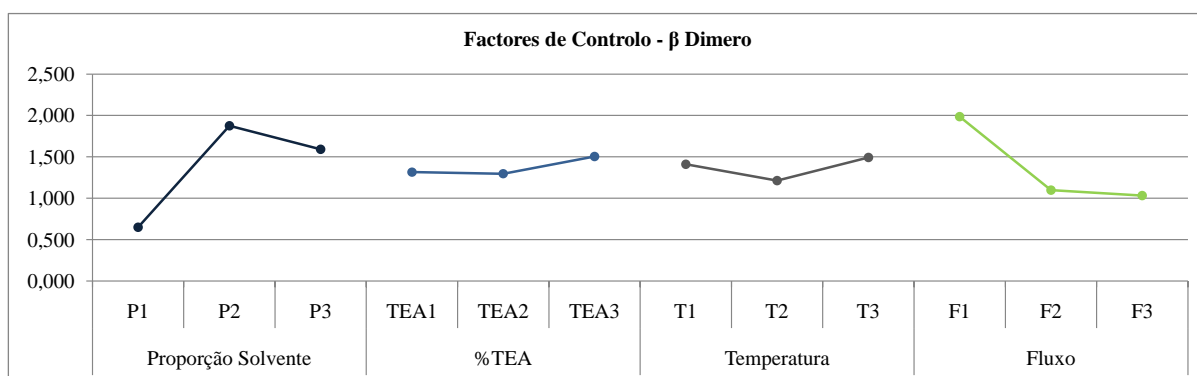


Figura G.44: Factores de Controlo sobre  $\beta$  - Dímero

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	0,02934	0,1270	0,06027	0,07416
2	0,1192	0,06551	0,1306	0,08924
3	0,1190	0,07503	0,07671	0,1042
Efeito	0,08986	0,06153	0,07033	0,03002
Posição	1	3	2	4

Tabela G.25: Respostas  $\beta$  médias - Fenil

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	1,244	1,253	1,274	1,635
2	1,496	1,416	1,273	1,336
3	1,193	1,264	1,387	0,9628
Efeito	0,3028	0,1633	0,1138	0,6724
Posição	2	3	4	1

Tabela G.26: Respostas  $\beta$  médias - PI

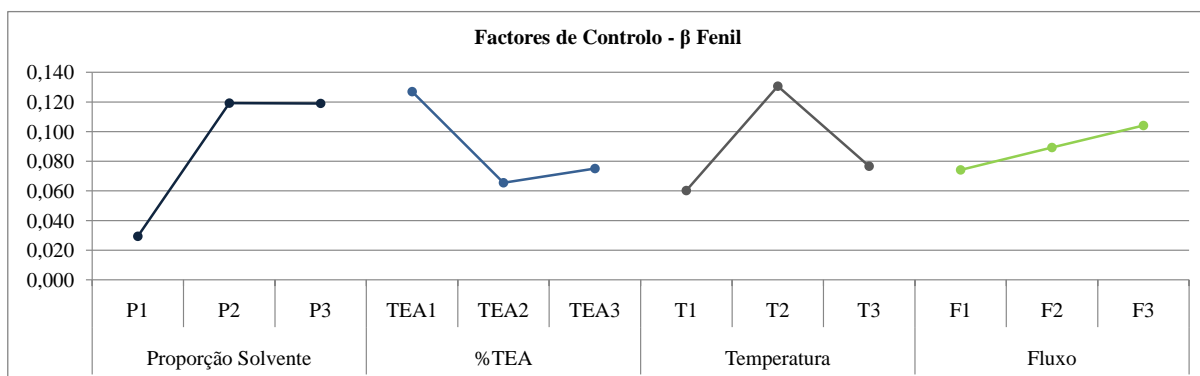


Figura G.45: Factores de Controlo sobre  $\beta$  - Fenil

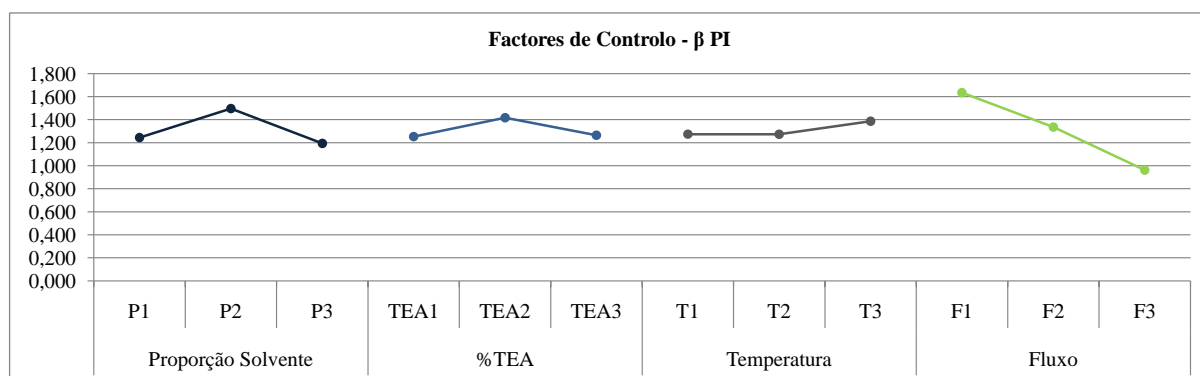


Figura G.46: Factores de Controlo sobre  $\beta$  - PI

## G.7 Análise Variância: Área

### G.7.1 Variabilidade: Razão Sinal-Ruído

#### Isocianato 4.4.MDI

Construiu-se a ANOVA condensada do isocianato 4.4'-MDI tendo em consideração um nível de significância de 5%, e  $F_{crítico} = F_{(0,05;1;1)} = 161,4$ .

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente(L)</i>	0,0002987	1	0,0002987	
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	0,9486	1	0,9486	
<i>%TEA(L)</i>	15,18	1	15,18	
<i>%TEA(Q)</i>	28,74	1	28,74	
<i>Temperatura(L)</i>	0,1707	1	0,1707	
<i>Temperatura(Q)</i>	29,11	1	29,11	
<i>Fluxo(L)</i>	14,81	1	14,81	
<i>Fluxo(Q)</i>	0,6975	1	0,6975	
Erro	-	-	-	
Total	89,67	8		

Tabela G.27: ANOVA Área 4.4'-MDI Saturada

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	0,9486	1	0,9486	3176	1,%
<i>%TEA(L)</i>	15,18	1	15,18	50826	16,93%
<i>%TEA(Q)</i>	28,74	1	28,74	96232	32,05%
<i>Temperatura(L)</i>	0,1707	1	0,1707	571,7	0,19%
<i>Temperatura(Q)</i>	29,11	1	29,11	97471	32,47%
<i>Fluxo(L)</i>	14,81	1	14,81	49593	16,52%
<i>Fluxo(Q)</i>	0,6975	1	0,6975	2335	0,78%
Erro	0,0002987	1	0,0002987		
Total	89,67	8			

Tabela G.28: ANOVA Condensada Área 4.4'-MDI

## Isocianato 2.4-TDI

A ANOVA condensada para o isocianato 2.4-TDI, foi construída para um nível de significância de 5%, e por isso  $F_{crítico} = F_{(0,05;1;3)} = 10,13$ .

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente(L)</i>	29,69	1	29,69	
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	0,05958	1	0,05958	
<i>%TEA(L)</i>	11,89	1	11,89	
<i>%TEA(Q)</i>	0,04445	1	0,04445	
<i>Temperatura(L)</i>	24,55	1	24,55	
<i>Temperatura(Q)</i>	8,546	1	8,546	
<i>Fluxo(L)</i>	17,49	1	17,49	
<i>Fluxo(Q)</i>	0,05127	1	0,05127	
Erro	-	-	-	
Total	92,32	8		

Tabela G.29: ANOVA Área 2.4-TDI Saturada

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Prop.Solvente(L)</i>	29,69	1	29,69	573,4	32,10%
<i>%TEA(L)</i>	11,89	1	11,89	229,6	12,82%
<i>Temperatura(L)</i>	24,55	1	24,55	474,3	26,54%
<i>Temperatura(Q)</i>	8,546	1	8,546	165,1	9,20%
<i>Fluxo(L)</i>	17,49	1	17,49	337,8	18,89%
Erro	0,1553	3	0,052		
Total	92,32	8			

Tabela G.30: ANOVA Condensada Área 2.4-TDI

## Isocianato HDI

A análise de variância para um nível de significância de 5% do isocianato HDI, revelou não existirem factores de controlo significativos.

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente(L)</i>	27,81	1	27,81	
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	8,553	1	8,553	
<i>%TEA(L)</i>	19,49	1	19,49	
<i>%TEA(Q)</i>	17,38	1	17,38	
<i>Temperatura(L)</i>	26,62	1	26,62	
<i>Temperatura(Q)</i>	32,53	1	32,53	
<i>Fluxo(L)</i>	35,42	1	35,42	
<i>Fluxo(Q)</i>	14,98	1	14,98	
Erro	-	-	-	
Total	182,8	8		

Tabela G.31: ANOVA Área HDI Saturada

## Isocianato Ciclohexil

Para o isocianato Ciclohexil considerou-se um nível de significância de 5% na construção da tabela ANOVA condensada, tendo por isso  $F_{crítico} = F_{(0,05;1;7)} = 5,591$ .

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente</i> (L)	2,653	1	2,653	
<i>Prop.Solvente</i> (Q)	1,521	1	1,521	
%TEA(L)	2,626	1	2,626	
%TEA(Q)	9,491	1	9,491	
<i>Temperatura</i> (L)	1,580	1	1,580	
<i>Temperatura</i> (Q)	0,5162	1	0,5162	
<i>Fluxo</i> (L)	0,4978	1	0,4978	
<i>Fluxo</i> (Q)	0,2829	1	0,2829	
Erro	-	-	-	
Total	19,17	8		

Tabela G.32: ANOVA Área Ciclohexil Saturada

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
%TEA(Q)	9,491	1	9,491	6,866	42,31%
Erro	9,676	7	1,382		
Total	19,17	8			

Tabela G.33: ANOVA Condensada Área Ciclohexil

## Isocianato NDI

Construiu-se a ANOVA condensada do isocianato NDI considerando um nível de significância de 5%, ou seja, neste caso  $F_{crítico} = F_{(0,05;1;7)} = 5,591$ .

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente(L)</i>	147,6	1	147,6	
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	3,867	1	3,867	
<i>%TEA(L)</i>	3,160	1	3,160	
<i>%TEA(Q)</i>	16,17	1	16,17	
<i>Temperatura(L)</i>	13,07	1	13,07	
<i>Temperatura(Q)</i>	34,57	1	34,57	
<i>Fluxo(L)</i>	13,65	1	13,65	
<i>Fluxo(Q)</i>	51,67	1	51,67	
Erro	-	-	-	
Total	283,7	8		

Tabela G.34: ANOVA Área NDI Saturada

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Prop.Solvente(L)</i>	147,6	1	147,6	7,586	45,15%
Erro	136,2	7	19,45		
Total	283,7	8			

Tabela G.35: ANOVA Condensada Área NDI

## Isocianato Dímero

Verificou-se que para um nível de significância de 5% não existiam factores de controlo significativos para o Dímero.

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente(L)</i>	1,664	1	1,664	
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	0,001112	1	0,001112	
<i>%TEA(L)</i>	0,6913	1	0,6913	
<i>%TEA(Q)</i>	1,761	1	1,761	
<i>Temperatura(L)</i>	1,520	1	1,520	
<i>Temperatura(Q)</i>	3,060	1	3,060	
<i>Fluxo(L)</i>	0,09307	1	0,09307	
<i>Fluxo(Q)</i>	5,721	1	5,721	
Erro	-	-	-	
Total	14,51	8		

Tabela G.36: ANOVA Área Dímero Saturada



## Isocianato Fenil

A tabela ANOVA condensada do isocianato fenil, foi construída utilizando um nível de significância de 5%, ou seja, neste caso  $F_{crítico} = F_{(0,05;1;6)} = 5,987$ .

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente(L)</i>	12,90	1	12,90	
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	169,8	1	169,8	
<i>%TEA(L)</i>	1,513	1	1,513	
<i>%TEA(Q)</i>	67,87	1	67,87	
<i>Temperatura(L)</i>	10,47	1	10,47	
<i>Temperatura(Q)</i>	16,74	1	16,74	
<i>Fluxo(L)</i>	4,222	1	4,222	
<i>Fluxo(Q)</i>	1,732	1	1,732	
Erro	-	-	-	
Total	285,2	8		

Tabela G.37: ANOVA Área Fenil Saturada

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	169,8	1	169,8	21,41	56,74%
<i>%TEA(Q)</i>	67,87	1	67,87	8,560	21,02%
Erro	47,57	6	7,929		
Total	285,2	8			

Tabela G.38: ANOVA Condensada Área Fenil

## Isocianato PI

Para o isocianato PI, verificou-se que para um nível de significância e 5% não existiam factores significativos.

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente(L)</i>	25,40	1	25,40	
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	17,19	1	17,19	
<i>%TEA(L)</i>	6,227	1	6,227	
<i>%TEA(Q)</i>	1,538	1	1,538	
<i>Temperatura(L)</i>	5,188	1	5,188	
<i>Temperatura(Q)</i>	23,22	1	23,22	
<i>Fluxo(L)</i>	1,414	1	1,414	
<i>Fluxo(Q)</i>	6,474	1	6,474	
Erro	-	-	-	
Total	86,65	8		

Tabela G.39: ANOVA Área PI Saturada

## G.7.2 Sensibilidade: Declive da Recta

### Isocianato 4.4.MDI

Construiu-se a ANOVA do isocianato 4.4'-MDI tendo em consideração um nível de significância de 5% e verificou-se que não existiam factores de controlo significativos.

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente(L)</i>	0,3471	1	0,3471	
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	0,2461	1	0,2461	
<i>%TEA(L)</i>	1,073	1	1,073	
<i>%TEA(Q)</i>	1,609	1	1,609	
<i>Temperatura(L)</i>	0,7471	1	0,7471	
<i>Temperatura(Q)</i>	1,579	1	1,579	
<i>Fluxo(L)</i>	0,4842	1	0,4842	
<i>Fluxo(Q)</i>	0,725	1	0,7253	
Erro	-	-	-	
Total	6,812	8		

Tabela G.40: ANOVA Área 4.4'-MDI Saturada -  $\beta$

## Isocianato 2.4-TDI

Construiu-se a ANOVA do isocianato 2.4-TDI tendo em consideração um nível de significância de 5%, onde neste caso  $F_{crítico} = F_{(0,05;1;3)} = 10,13$ .

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente</i> (L)	0,1912	1	0,1912	
<i>Prop.Solvente</i> (Q)	0,003820	1	0,003820	
%TEA(L)	0,2777	1	0,2777	
%TEA(Q)	0,00008049	1	0,00008049	
<i>Temperatura</i> (L)	0,2915	1	0,2915	
<i>Temperatura</i> (Q)	0,02126	1	0,02126	
<i>Fluxo</i> (L)	6,579	1	6,579	
<i>Fluxo</i> (Q)	0,2343	1	0,2343	
Erro	-	-	-	
Total	7,599	8		

Tabela G.41: ANOVA Área 2.4-TDI Saturada -  $\beta$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Prop.Solvente</i> (L)	0,1912	1	0,1912	22,80	2,41%
%TEA(L)	0,2777	1	0,2777	33,11	3,54%
<i>Temperatura</i> (L)	0,2915	1	0,2915	34,76	3,73%
<i>Fluxo</i> (L)	6,579	1	6,579	784,5	86,47%
<i>Fluxo</i> (Q)	0,2343	1	0,2343	27,94	2,97%
Erro	0,02516	3	0,008386		
Total	7,599	8			

Tabela G.42: ANOVA Condensada Área 2.4-TDI -  $\beta$

## Isocianato HDI

A ANOVA condensada do isocianato HDI, foi construída tendo em consideração um nível de significância de 5%, onde neste caso  $F_{crítico} = F_{(0,05;1;7)} = 5,591$ .

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente(L)</i>	1,885	1	1,885	
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	0,4317	1	0,4317	
<i>%TEA(L)</i>	3,544	1	3,544	
<i>%TEA(Q)</i>	0,1262	1	0,1262	
<i>Temperatura(L)</i>	2,453	1	2,453	
<i>Temperatura(Q)</i>	1,135	1	1,135	
<i>Fluxo(L)</i>	22,79	1	22,79	
<i>Fluxo(Q)</i>	0,9576	1	0,9576	
Erro	-	-	-	
Total	33,32	8		

Tabela G.43: ANOVA Área HDI Saturada -  $\beta$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Fluxo(L)</i>	22,79	1	22,79	15,15	63,88%
Erro	10,53	7	1,505		
Total	33,32	8			

Tabela G.44: ANOVA Condensada Área HDI -  $\beta$

## Isocianato Ciclohexil

Construiu-se a ANOVA condensada tendo em consideração um nível de significância de 5%, onde neste caso  $F_{crítico} = F_{(0,05;1;4)} = 7,709$ .

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente(L)</i>	0,2779	1	0,2779	
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	0,06704	1	0,06704	
<i>%TEA(L)</i>	0,02852	1	0,02852	
<i>%TEA(Q)</i>	0,4474	1	0,4474	
<i>Temperatura(L)</i>	0,004260	1	0,004260	
<i>Temperatura(Q)</i>	0,5087	1	0,5087	
<i>Fluxo(L)</i>	26,87	1	26,87	
<i>Fluxo(Q)</i>	0,03326	1	0,03326	
Erro	-	-	-	
Total	28,24	8		

Tabela G.45: ANOVA Área Ciclohexil Saturada -  $\beta$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Prop.Solvente(L)</i>	0,2779	1	0,2779	8,353	0,87%
<i>%TEA(Q)</i>	0,4474	1	0,4474	13,45	1,47%
<i>Temperatura(Q)</i>	0,5087	1	0,5087	15,29	1,68%
<i>Fluxo(L)</i>	26,87	1	26,87	807,7	95,04%
Erro	0,1331	4	0,0333		
Total	28,24	8			

Tabela G.46: ANOVA Condensada Área Ciclohexil -  $\beta$

## Isocianato NDI

Considerou-se um nível de significância de 5%, na construção da ANOVA condensada, neste caso  $F_{crítico} = F_{(0,05;1;7)} = 5,591$ .

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente(L)</i>	0,04055	1	0,04055	
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	0,3635	1	0,3635	
<i>%TEA(L)</i>	0,00003652	1	0,00003652	
<i>%TEA(Q)</i>	0,005217	1	0,005217	
<i>Temperatura(L)</i>	0,02277	1	0,02277	
<i>Temperatura(Q)</i>	0,003963	1	0,003963	
<i>Fluxo(L)</i>	0,04263	1	0,04263	
<i>Fluxo(Q)</i>	0,05336	1	0,05336	
Erro	-	-	-	
Total	0,5320	8		

Tabela G.47: ANOVA Área NDI Saturada -  $\beta$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	0,3635	1	0,3635	15,098	63,80%
Erro	0,1685	7	0,02407		
Total	0,5320	8			

Tabela G.48: ANOVA Condensada Área NDI -  $\beta$

## Isocianato Dímero

A ANOVA condensada foi construída tendo em consideração um nível de significância de 5%, neste caso  $F_{crítico} = F_{(0,05;1;5)} = 6,608$ .

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente(L)</i>	1,332	1	1,332	
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	1,138	1	1,138	
<i>%TEA(L)</i>	0,05337	1	0,05337	
<i>%TEA(Q)</i>	0,02565	1	0,02565	
<i>Temperatura(L)</i>	0,009840	1	0,009840	
<i>Temperatura(Q)</i>	0,1134	1	0,1134	
<i>Fluxo(L)</i>	1,363	1	1,363	
<i>Fluxo(Q)</i>	0,3375	1	0,3375	
Erro	-	-	-	
Total	4,373	8		

Tabela G.49: ANOVA Área Dímero Saturada -  $\beta$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Prop.Solvente(L)</i>	1,332	1	1,332	12,34	27,99%
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	1,138	1	1,138	10,54	23,55%
<i>Fluxo(L)</i>	1,363	1	1,363	12,63	28,70%
Erro	0,5398	5	0,1080		
Total	4,373	8			

Tabela G.50: ANOVA Condensada Área Dímero -  $\beta$



## Isocianato Fenil

Construiu-se a ANOVA condensada tendo em consideração um nível de significância de 5%, neste caso  $F_{crítico} = F_{(0,05;1;1)} = 161,4$ .

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente</i> (L)	0,01207	1	0,01207	
<i>Prop.Solvente</i> (Q)	0,004053	1	0,004053	
%TEA(L)	0,004057	1	0,004057	
%TEA(Q)	0,002524	1	0,002524	
<i>Temperatura</i> (L)	0,0004051	1	0,0004051	
<i>Temperatura</i> (Q)	0,007715	1	0,007715	
<i>Fluxo</i> (L)	0,001352	1	0,001352	
<i>Fluxo</i> (Q)	0,00000001194	1	0,00000001194	
Erro	-	-	-	
Total	0,03217	8		

Tabela G.51: ANOVA Área Fenil Saturada -  $\beta$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Prop.Solvente</i> (L)	0,01207	1	0,01207	1010811	37,50%
<i>Prop.Solvente</i> (Q)	0,004053	1	0,004053	339594	12,60%
%TEA(L)	0,004057	1	0,004057	339864	12,61%
%TEA(Q)	0,002524	1	0,002524	211454	7,85%
<i>Temperatura</i> (L)	0,0004051	1	0,0004051	33939	1,26%
<i>Temperatura</i> (Q)	0,007715	1	0,007715	646370	23,98%
<i>Fluxo</i> (L)	0,001352	1	0,001352	113260	4,20%
Erro	0,00000001194	1	0,00000001194		
Total	0,03217	8			

Tabela G.52: ANOVA Condensada Área Fenil -  $\beta$

## Isocianato PI

Por fim, considerou-se um nível de significância de 5%, neste caso  $F_{crítico} = F_{(0,05;1;5)} = 6,608$ , na construção da ANOVA condensada.

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente(L)</i>	0,01207	1	0,01207	
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	0,004053	1	0,004053	
<i>%TEA(L)</i>	0,004057	1	0,004057	
<i>%TEA(Q)</i>	0,002524	1	0,002524	
<i>Temperatura(L)</i>	0,0004051	1	0,0004051	
<i>Temperatura(Q)</i>	0,007715	1	0,007715	
<i>Fluxo(L)</i>	0,001352	1	0,001352	
<i>Fluxo(Q)</i>	0,00000001194	1	0,00000001194	
Erro	-	-	-	
Total	0,03217	8		

Tabela G.53: ANOVA Área PI Saturada -  $\beta$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	0,1537	1	0,1537	23,66	16,10%
<i>%TEA(Q)</i>	0,04975	1	0,04975	7,659	4,73%
<i>Fluxo(L)</i>	0,6782	1	0,6782	104,4	73,48%
Erro	0,03248	5	0,006495		
Total	0,9141	8			

Tabela G.54: ANOVA Condensada Área PI -  $\beta$

## Cálculos Intervalo de Confiança

## Anexo H

# Dados Característica Estática: Tempo de Retenção e Largura do Pico

(a) Tempo de Retenção -  $t_r$  em minutos

R1			R2			R3		
	TR1	TR2		TR1	TR2		TR1	TR2
y11	4,502	4,504	y12	4,507	4,507	y13	4,502	4,504
y21	15,28	15,28	y22	15,20	15,20	y23	15,25	15,25
y31	9,139	9,142	y32	9,188	9,189	y33	9,112	9,111
y41	2,927	2,926	y42	2,934	2,933	y43	2,933	2,933
y51	4,285	4,286	y52	4,218	4,218	y53	4,290	4,290
y61	3,276	3,276	y62	3,256	3,255	y63	3,256	3,255
y71	5,326	5,325	y72	5,336	5,337	y73	5,393	5,391
y81	5,067	5,067	y82	5,067	5,065	y83	5,068	5,064
y91	6,861	6,861	y92	6,878	6,876	y93	6,873	6,876

(b) Largura do Pico -  $t_w$  em segundos

R1			R2			R3		
	TW1	TW2		TW1	TW2		TW1	TW2
y11	17,30	15,70	y12	16,60	16,50	y13	17,30	15,70
y21	47,40	48,90	y22	48,10	49,80	y23	50,40	49,70
y31	28,40	28,40	y32	31,90	32,00	y33	28,20	28,20
y41	10,90	11,80	y42	13,20	13,40	y43	12,50	12,80
y51	20,60	20,20	y52	19,80	19,80	y53	20,50	20,80
y61	13,70	14,00	y62	14,60	15,20	y63	15,30	15,20
y71	22,20	22,60	y72	24,20	23,60	y73	22,50	22,60
y81	21,90	21,40	y82	19,70	19,70	y83	19,70	19,60
y91	23,00	24,40	y92	27,70	29,50	y93	25,60	25,20

Tabela H.1: Tempo de Retenção e Largura do Pico - 4.4'-MDI

(a) Tempo de Retenção -  $t_r$  em minutos

R1			R2			R3		
	TR1	TR2		TR1	TR2		TR1	TR2
y11	16,67	16,67	y12	16,69	16,69	y13	16,67	16,67
y21	8,687	8,685	y22	8,657	8,655	y23	8,657	8,658
y31	5,047	5,047	y32	5,048	5,047	y33	5,046	5,045
y41	2,006	2,007	y42	2,011	2,010	y43	2,009	2,010
y51	3,214	3,214	y52	3,175	3,175	y53	3,215	3,216
y61	2,383	2,384	y62	2,363	2,362	y63	2,361	2,362
y71	3,401	3,401	y72	3,407	3,406	y73	3,381	3,380
y81	3,103	3,104	y82	3,102	3,101	y83	3,103	3,103
y91	4,611	4,612	y92	4,623	4,622	y93	4,624	4,621

(b) Largura do Pico -  $t_w$  em segundos

R1			R2			R3		
	TW1	TW2		TW1	TW2		TW1	TW2
y11	54,70	52,10	y12	54,00	51,20	y13	53,50	51,40
y21	28,20	25,30	y22	26,80	26,80	y23	28,70	26,50
y31	17,10	17,90	y32	23,20	22,80	y33	17,00	17,10
y41	9,700	9,90	y42	10,80	11,80	y43	10,90	9,900
y51	15,90	16,00	y52	16,90	16,90	y53	17,30	17,30
y61	11,60	12,50	y62	13,00	11,70	y63	11,70	11,40
y71	18,60	17,20	y72	16,10	17,10	y73	14,60	15,20
y81	13,00	13,20	y82	15,20	14,50	y83	12,80	13,80
y91	17,90	17,60	y92	22,70	23,30	y93	20,90	21,20

Tabela H.2: Tempo de Retenção e Largura do Pico - 2.4-TDI

(a) Tempo de Retenção -  $t_r$  em minutos

R1			R2			R3		
	TR1	TR2		TR1	TR2		TR1	TR2
y11	12,26	12,26	y12	12,26	12,26	y13	12,26	12,26
y21	6,728	6,728	y22	6,718	6,718	y23	6,704	6,705
y31	4,129	4,131	y32	4,142	4,141	y33	4,125	4,124
y41	1,736	1,736	y42	1,737	1,737	y43	1,736	1,737
y51	2,870	2,871	y52	2,849	2,849	y53	2,872	2,872
y61	2,056	2,057	y62	2,063	2,062	y63	2,061	2,062
y71	2,893	2,893	y72	2,898	2,899	y73	2,878	2,878
y81	2,539	2,538	y82	2,535	2,537	y83	2,539	2,537
y91	3,933	3,934	y92	3,936	3,935	y93	3,937	3,937

(b) Largura do Pico -  $t_w$  em segundos

R1			R2			R3		
	TW1	TW2		TW1	TW2		TW1	TW2
y11	42,20	43,00	y12	36,00	37,90	y13	42,20	43,40
y21	21,20	20,90	y22	31,70	31,70	y23	21,40	21,00
y31	16,00	15,90	y32	19,10	18,50	y33	16,30	17,20
y41	9,500	9,700	y42	10,500	10,900	y43	9,500	9,600
y51	16,40	16,40	y52	6,80	6,50	y53	15,90	17,00
y61	10,80	11,10	y62	12,00	12,40	y63	11,30	10,80
y71	17,20	16,70	y72	16,90	17,20	y73	15,60	15,80
y81	16,10	17,10	y82	11,60	12,90	y83	16,80	15,50
y91	18,40	18,20	y92	18,30	17,40	y93	17,60	16,30

Tabela H.3: Tempo de Retenção e Largura do Pico - HDI

(a) Tempo de Retenção -  $t_r$  em minutos

R1			R2			R3		
	TR1	TR2		TR1	TR2		TR1	TR2
y11	5,911	5,913	y12	5,909	5,910	y13	5,915	5,916
y21	3,486	3,487	y22	3,486	3,486	y23	3,478	3,478
y31	2,268	2,267	y32	2,257	2,256	y33	2,267	2,265
y41	1,295	1,296	y42	1,295	1,295	y43	1,295	1,296
y51	2,335	2,334	y52	2,319	2,319	y53	2,336	2,335
y61	1,626	1,625	y62	1,628	1,627	y63	1,627	1,627
y71	2,001	2,000	y72	2,003	2,004	y73	1,994	1,994
y81	1,652	1,654	y82	1,653	1,652	y83	1,653	1,653
y91	2,894	2,894	y92	2,897	2,898	y93	2,898	2,899

(b) Largura do Pico -  $t_w$  em segundos

R1			R2			R3		
	TW1	TW2		TW1	TW2		TW1	TW2
y11	22,50	22,50	y12	22,50	23,10	y13	24,90	23,40
y21	14,30	12,50	y22	16,30	15,90	y23	15,80	17,70
y31	11,70	11,00	y32	11,90	11,40	y33	12,60	11,80
y41	7,900	7,300	y42	9,500	8,400	y43	8,500	8,200
y51	12,80	12,70	y52	14,10	13,30	y53	14,10	12,70
y61	8,200	8,500	y62	9,900	9,400	y63	8,800	8,800
y71	12,30	11,60	y72	11,50	11,60	y73	11,80	11,00
y81	8,400	8,200	y82	7,800	7,800	y83	8,100	8,500
y91	13,50	13,40	y92	14,40	14,40	y93	15,20	14,60

Tabela H.4: Tempo de Retenção e Largura do Pico - Ciclohexil

(a) Tempo de Retenção -  $t_r$  em minutos

R1			R2			R3		
	TR1	TR2		TR1	TR2		TR1	TR2
y11	13,98	13,98	y12	13,99	13,99	y13	13,98	13,98
y21	7,379	7,377	y22	7,378	7,378	y23	7,367	7,367
y31	4,366	4,364	y32	4,341	4,339	y33	4,357	4,359
y41	1,809	1,810	y42	1,813	1,812	y43	1,811	1,811
y51	2,867	2,866	y52	2,833	2,833	y53	2,868	2,868
y61	2,075	2,074	y62	2,074	2,075	y63	2,074	2,073
y71	2,973	2,973	y72	2,978	2,979	y73	2,954	2,955
y81	2,681	2,683	y82	2,671	2,673	y83	2,683	2,683
y91	4,001	4,000	y92	4,007	4,007	y93	4,006	4,007

(b) Largura do Pico -  $t_w$  em segundos

R1			R2			R3		
	TW1	TW2		TW1	TW2		TW1	TW2
y11	56,70	55,10	y12	57,70	56,00	y13	56,70	55,20
y21	17,30	16,40	y22	18,40	17,10	y23	16,60	15,90
y31	19,80	19,80	y32	20,20	20,90	y33	20,70	20,50
y41	13,80	14,10	y42	14,10	14,10	y43	13,50	13,80
y51	13,80	13,50	y52	14,90	14,40	y53	16,60	16,60
y61	12,20	11,40	y62	11,70	11,40	y63	12,10	10,50
y71	12,20	12,10	y72	11,70	11,90	y73	13,00	13,50
y81	12,30	12,60	y82	11,50	11,30	y83	12,50	12,30
y91	16,20	17,00	y92	15,70	14,90	y93	14,40	14,90

Tabela H.5: Tempo de Retenção e Largura do Pico - NDI

(a) Tempo de Retenção -  $t_r$  em minutos

R1			R2			R3		
	TR1	TR2		TR1	TR2		TR1	TR2
y11	15,54	15,54	y12	15,53	15,53	y13	15,54	15,54
y21	9,299	9,298	y22	9,285	9,284	y23	9,290	9,285
y31	5,493	5,497	y32	5,496	5,496	y33	5,427	5,430
y41	6,644	6,642	y42	6,672	6,671	y43	6,661	6,662
y51	8,762	8,759	y52	8,770	8,771	y53	8,771	8,769
y61	4,961	4,967	y62	4,957	4,958	y63	4,954	4,951
y71	13,86	13,85	y72	13,88	13,88	y73	13,88	13,89
y81	15,16	15,16	y82	15,10	15,10	y83	15,11	15,11
y91	16,11	16,11	y92	16,11	16,12	y93	16,16	16,15

(b) Largura do Pico -  $t_w$  em segundos

R1			R2			R3		
	TW1	TW2		TW1	TW2		TW1	TW2
y11	56,20	55,80	y12	56,00	56,40	y13	56,20	55,80
y21	31,60	29,60	y22	32,30	32,20	y23	29,70	30,80
y31	26,70	26,00	y32	28,00	27,60	y33	27,20	27,40
y41	21,70	19,50	y42	24,20	24,60	y43	24,70	24,00
y51	27,50	31,30	y52	39,10	36,70	y53	30,90	30,40
y61	19,60	16,90	y62	14,50	13,60	y63	15,50	14,20
y71	47,60	43,10	y72	49,40	47,00	y73	46,70	48,60
y81	45,30	47,80	y82	41,00	41,70	y83	45,50	48,50
y91	48,20	53,40	y92	44,90	48,20	y93	42,50	43,80

Tabela H.6: Tempo de Retenção e Largura do Pico - Dímero



(a) Tempo de Retenção -  $t_r$  em minutos

R1			R2			R3		
	TR1	TR2		TR1	TR2		TR1	TR2
y11	4,911	4,912	y12	4,913	4,913	y13	4,920	4,919
y21	2,839	2,839	y22	2,838	2,839	y23	2,832	2,831
y31	1,818	1,819	y32	1,815	1,816	y33	1,816	1,816
y41	1,086	1,086	y42	1,084	1,085	y43	1,084	1,086
y51	2,014	2,014	y52	2,012	2,011	y53	2,016	2,016
y61	1,423	1,424	y62	1,424	1,424	y63	1,422	1,422
y71	1,687	1,686	y72	1,689	1,688	y73	1,685	1,684
y81	1,406	1,407	y82	1,408	1,408	y83	1,408	1,407
y91	2,473	2,471	y92	2,473	2,472	y93	2,473	2,472

(b) Largura do Pico -  $t_w$  em segundos

R1			R2			R3		
	TW1	TW2		TW1	TW2		TW1	TW2
y11	6,800	7,400	y12	6,700	7,300	y13	7,900	7,200
y21	7,300	7,400	y22	7,000	6,800	y23	7,100	7,100
y31	3,900	3,700	y32	3,700	3,600	y33	4,000	4,300
y41	5,600	5,700	y42	5,300	5,500	y43	5,400	5,400
y51	7,400	7,100	y52	7,800	7,900	y53	7,500	7,300
y61	5,600	5,400	y62	5,700	5,300	y63	5,300	5,100
y71	5,900	5,900	y72	5,700	5,600	y73	5,900	6,000
y81	5,200	5,500	y82	5,100	5,200	y83	5,300	5,500
y91	9,800	9,500	y92	10,10	9,700	y93	9,800	9,700

Tabela H.7: Tempo de Retenção e Largura do Pico - Fenil

(a) Tempo de Retenção -  $t_r$  em minutos

R1			R2			R3		
	TR1	TR2		TR1	TR2		TR1	TR2
y11	6,309	6,308	y12	6,309	6,311	y13	6,306	6,307
y21	3,567	3,567	y22	3,569	3,570	y23	3,566	3,566
y31	2,244	2,243	y32	2,244	2,245	y33	2,241	2,241
y41	1,263	1,263	y42	1,265	1,264	y43	1,263	1,262
y51	2,232	2,233	y52	2,232	2,232	y53	2,233	2,233
y61	1,579	1,578	y62	1,575	1,576	y63	1,575	1,576
y71	1,957	1,956	y72	1,960	1,959	y73	1,955	1,954
y81	1,652	1,651	y82	1,652	1,652	y83	1,653	1,652
y91	2,800	2,799	y92	2,800	2,799	y93	2,803	2,803

(b) Largura do Pico -  $t_w$  em segundos

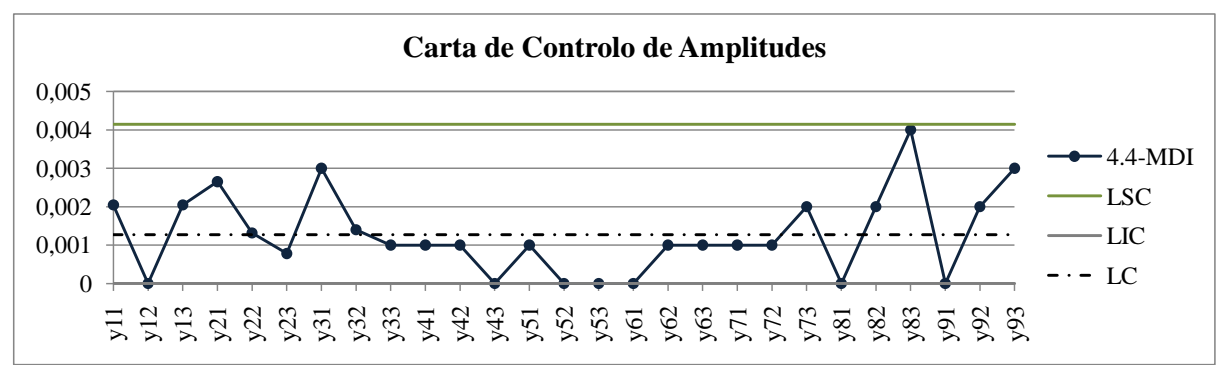
R1			R2			R3		
	TW1	TW2		TW1	TW2		TW1	TW2
y11	24,00	23,60	y12	23,50	23,60	y13	24,70	24,80
y21	16,30	15,70	y22	15,00	15,30	y23	15,60	15,50
y31	12,00	11,80	y32	13,20	13,00	y33	12,40	12,00
y41	7,800	7,800	y42	8,100	8,200	y43	8,000	8,000
y51	12,20	11,90	y52	12,50	12,30	y53	12,90	12,70
y61	9,000	8,600	y62	8,500	8,200	y63	8,600	8,600
y71	10,50	10,10	y72	11,00	10,80	y73	10,70	10,60
y81	9,000	8,500	y82	8,800	8,900	y83	9,500	9,400
y91	12,40	12,30	y92	12,90	12,40	y93	13,10	12,40

Tabela H.8: Tempo de Retenção e Largura do Pico - PI

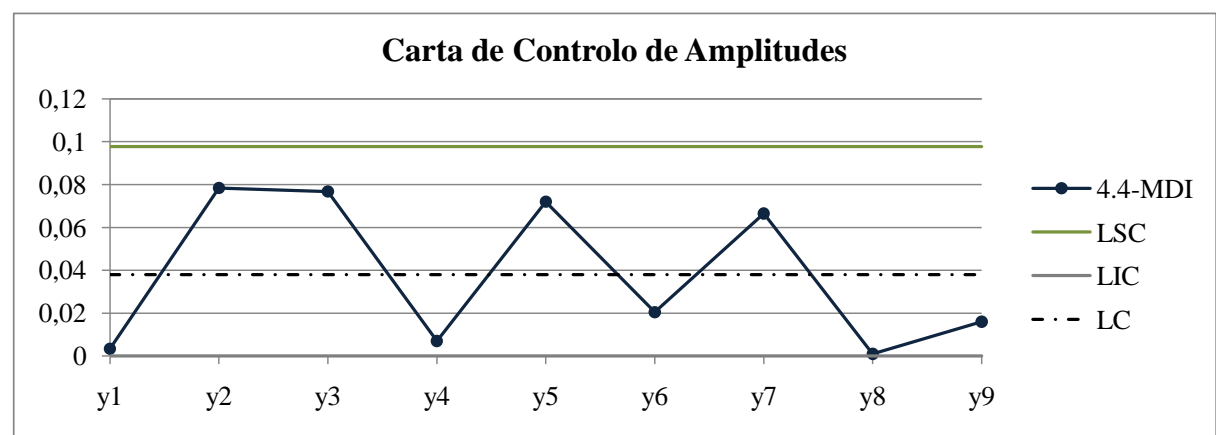
# Anexo I

## Cálculos Característica Estática: Resolução

### I.1 Carta de Controlo de Amplitudes - $t_r$

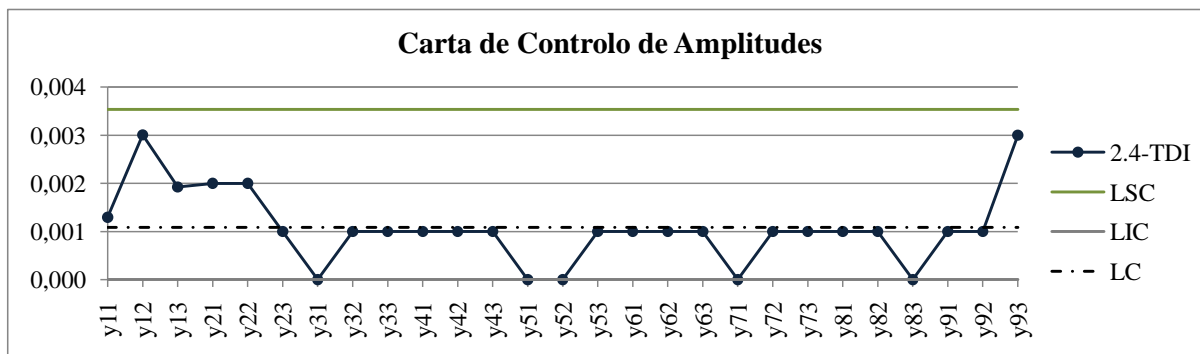


(a) Repetição  $t_r$  4.4'-MDI

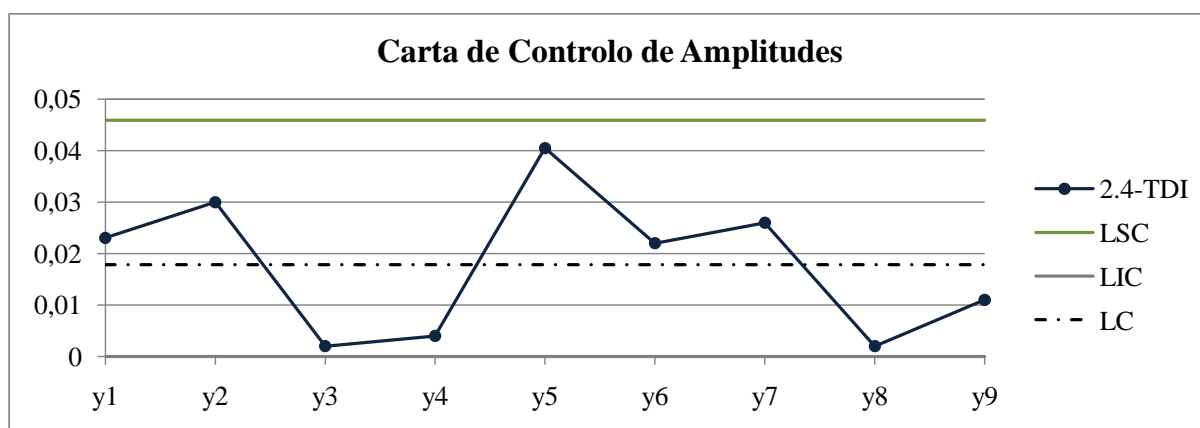


(b) Replicação  $t_r$  4.4'-MDI

Figura I.1: Cartas de Controlo de Amplitudes -  $t_r$  4.4'-MDI



(a) Repetição  $t_r$  2.4-TDI



(b) Replicação  $t_r$  2.4-TDI

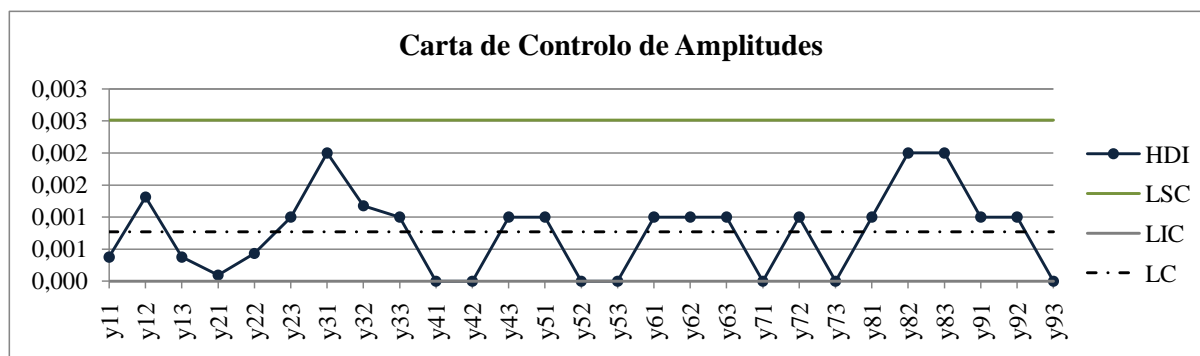
Figura I.2: Cartas de Control de Amplitudes -  $t_r$  2.4-TDI

2.6-TDI	Repetição	$\bar{R}$	0,0008553
		LSCR	0,002794
		LICR	0
	Replicação	$\bar{R}$	0,003917
		LSCR	0,01008
		LICR	0
4.4'-MDI	Repetição	$\bar{R}$	0,001268
		LSCR	0,004143
		LICR	0
	Replicação	$\bar{R}$	0,03796
		LSCR	0,09770
		LICR	0
2.4-TDI	Repetição	$\bar{R}$	0,001083
		LSCR	0,003537
		LICR	0
	Replicação	$\bar{R}$	0,01784
		LSCR	0,04592
		LICR	0
HDI	Repetição	$\bar{R}$	0,0007690
		LSCR	0,002512
		LICR	0
	Replicação	$\bar{R}$	0,01130
		LSCR	0,02908
		LICR	0
Ciclo Hexil	Repetição	$\bar{R}$	0,0007542
		LSCR	0,002464
		LICR	0
	Replicação	$\bar{R}$	0,006596
		LSCR	0,01698
		LICR	0
NDI	Repetição	$\bar{R}$	0,0009890
		LSCR	0,003231
		LICR	0
	Replicação	$\bar{R}$	0,01106
		LSCR	0,02848
		LICR	0

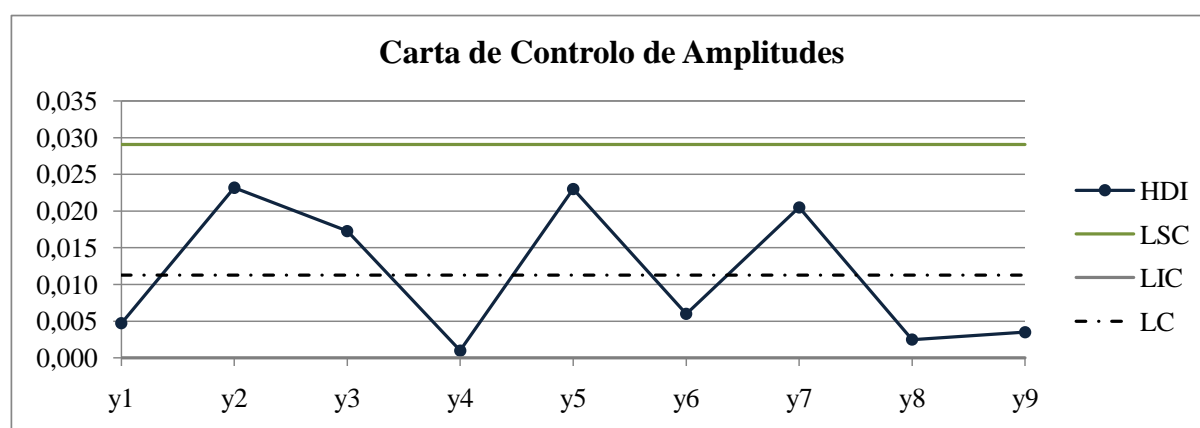
Tabela I.1: Limites de Controlo das Cartas de Amplitude - Tempo de Retenção 2.6-TDI a NDI

Dímero	Repetição	$\bar{R}$	0,002476
		LSCR	0,008089
		LICR	0
	Replicação	$\bar{R}$	0,03098
		LSCR	0,07975
		LICR	0
Fenil	Repetição	$\bar{R}$	0,0007373
		LSCR	0,002409
		LICR	0
	Replicação	$\bar{R}$	0,003582
		LSCR	0,009219
		LICR	0
PI	Repetição	$\bar{R}$	0,0007118
		LSCR	0,002325
		LICR	0
	Replicação	$\bar{R}$	0,002968
		LSCR	0,007639
		LICR	0

Tabela I.2: Limites de Controlo das Cartas de Amplitude - Tempo de Retenção Dímero a PI

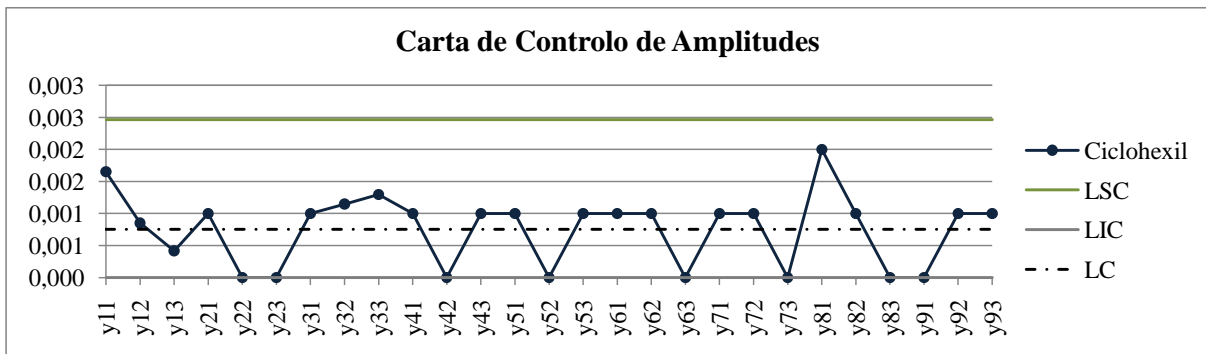


(a) Repetição  $t_r$  HDI

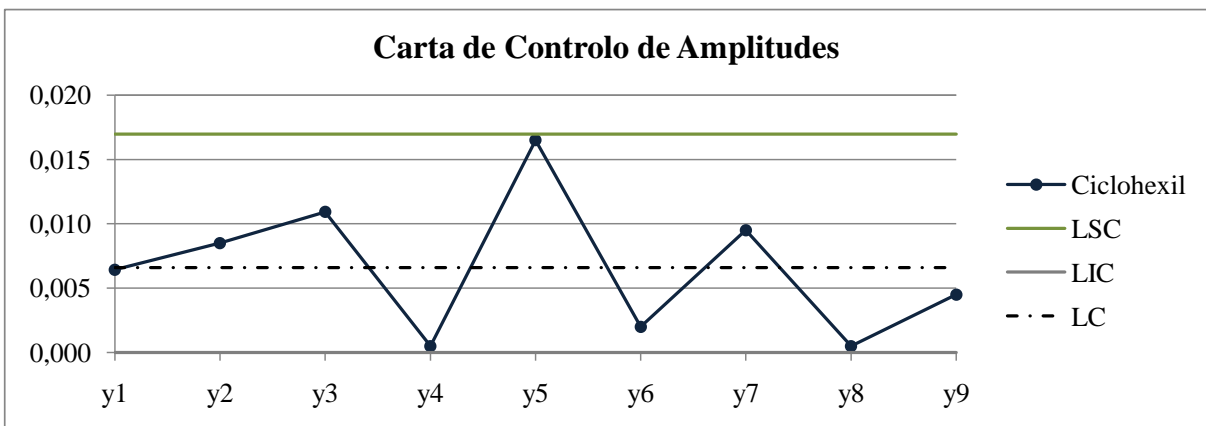


(b) Replicação  $t_r$  HDI

Figura I.3: Cartas de Controlo de Amplitudes -  $t_r$  HDI



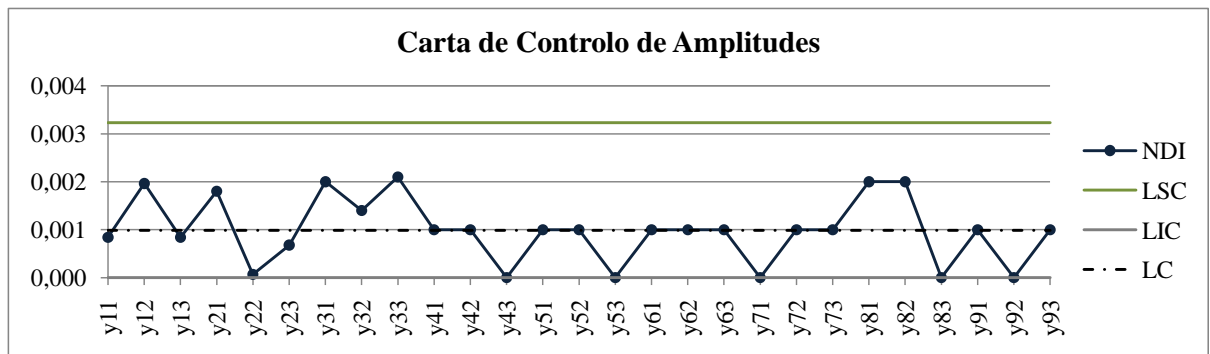
(a) Repetição  $t_r$  Ciclohexil



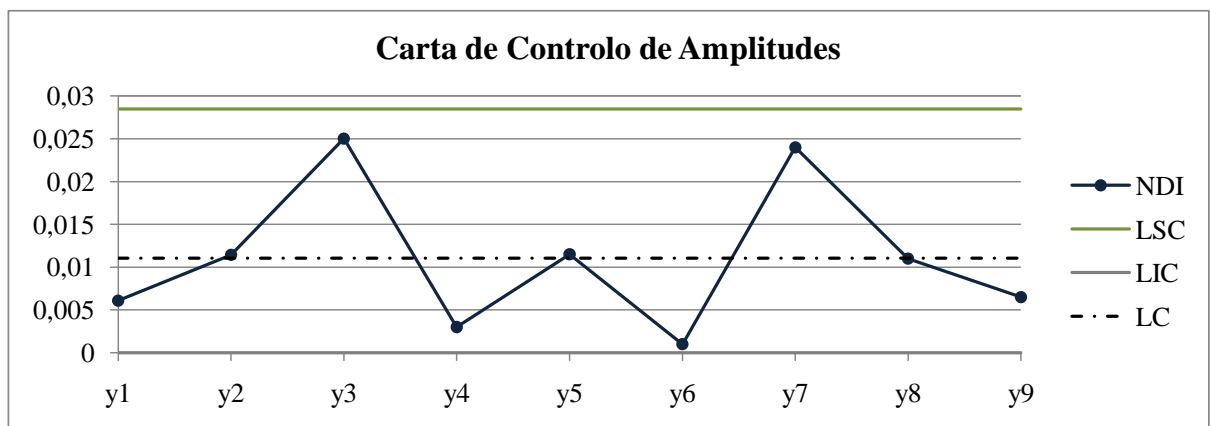
(b) Replicação  $t_r$  Ciclohexil

Figura I.4: Cartas de Controlo de Amplitudes -  $t_r$  Ciclohexil



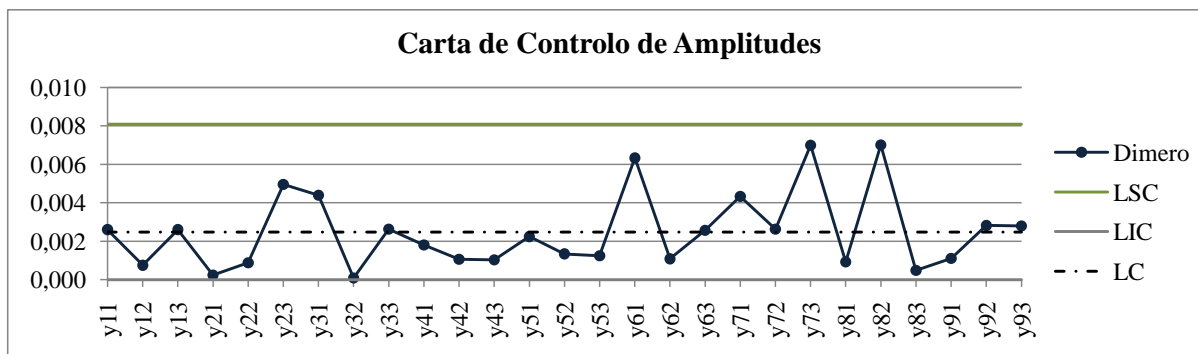


(a) Repetição  $t_r$  NDI

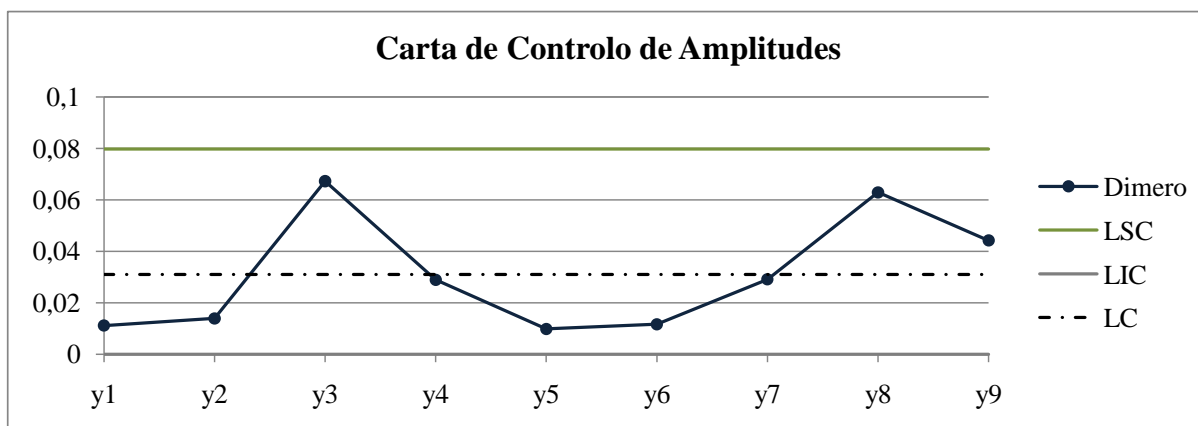


(b) Replicação  $t_r$  NDI

Figura I.5: Cartas de Controle de Amplitudes -  $t_r$  NDI

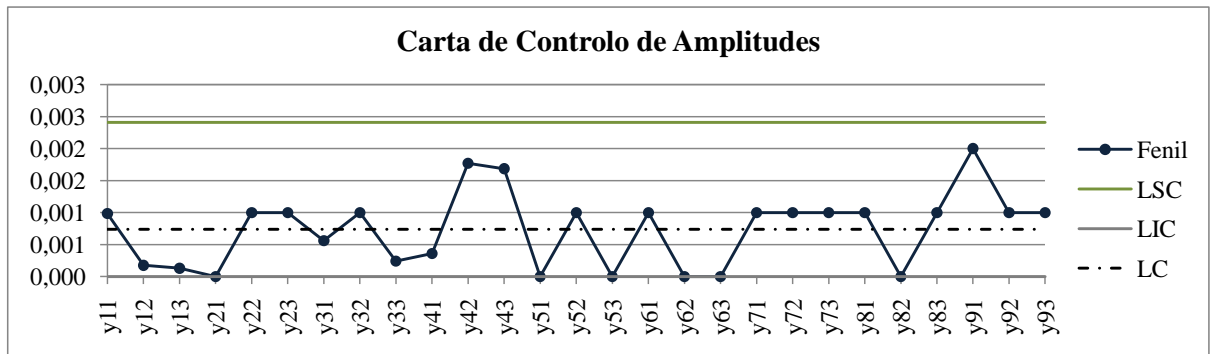


(a) Repetição  $t_r$  Dímero

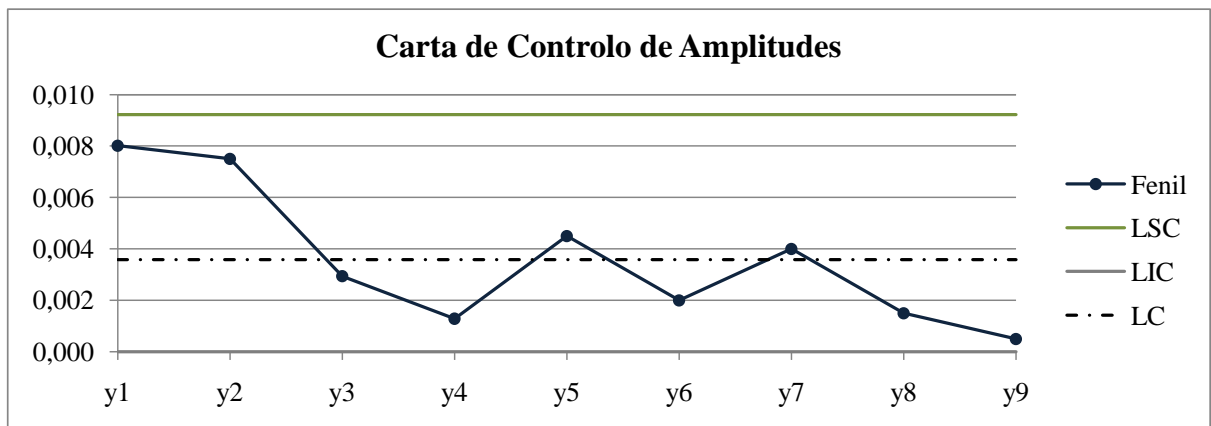


(b) Replicação  $t_r$  Dímero

Figura I.6: Cartas de Controlo de Amplitudes -  $t_r$  Dímero

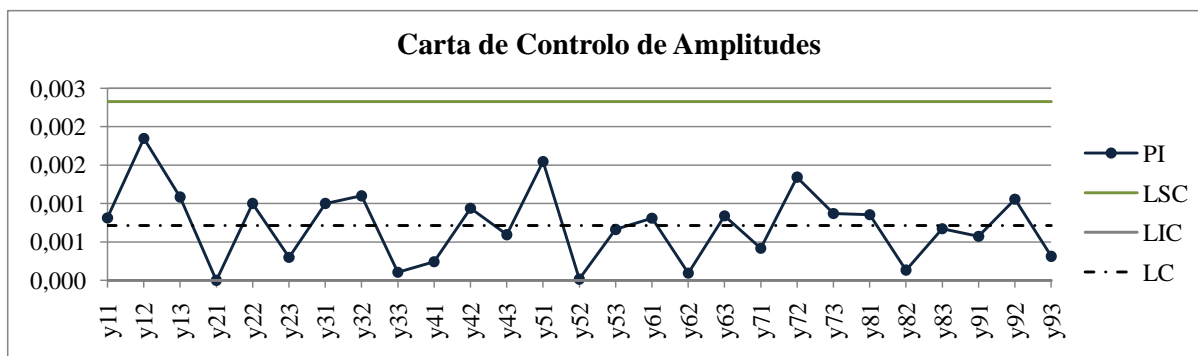


(a) Repetição  $t_r$  Fenil

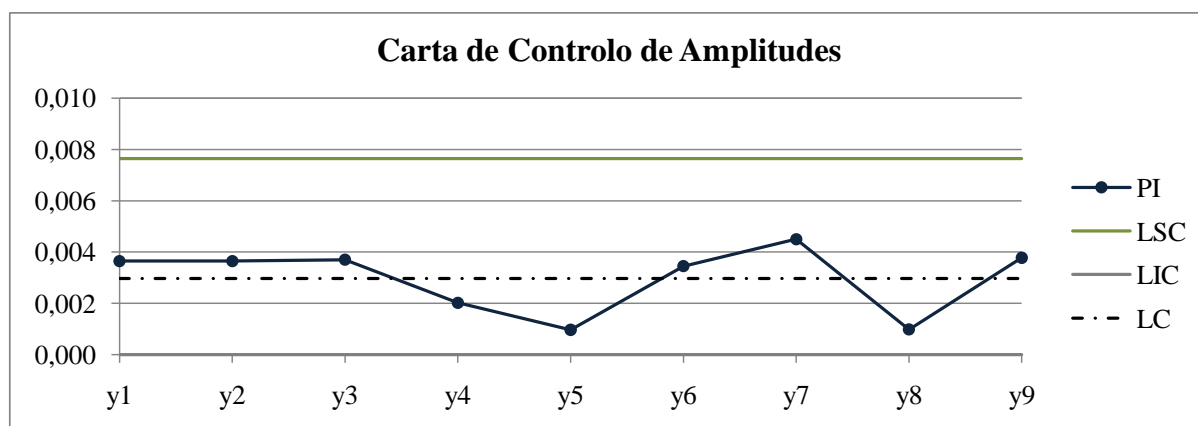


(b) Replicação  $t_r$  Fenil

Figura I.7: Cartas de Controlo de Amplitudes -  $t_r$  Fenil



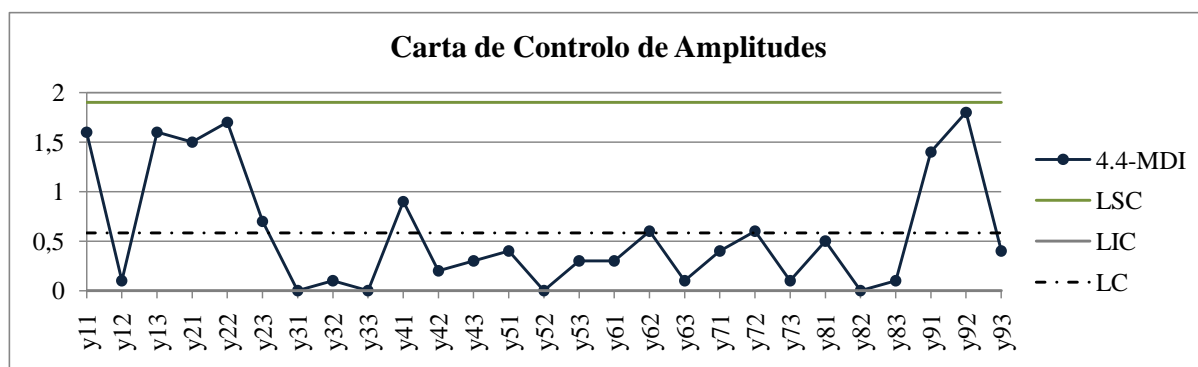
(a) Repetição  $t_r$  PI



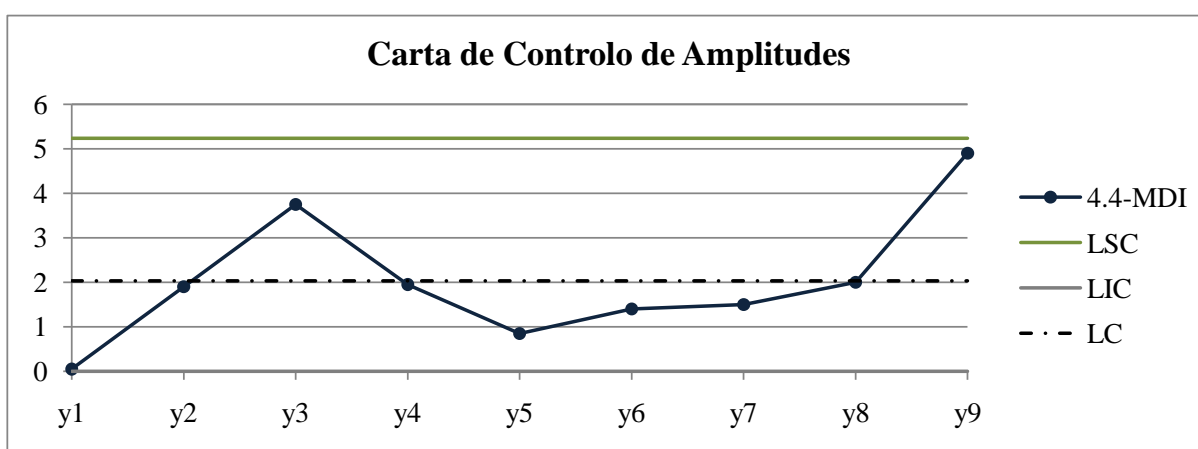
(b) Replicação  $t_r$  PI

Figura I.8: Cartas de Control de Amplitudes -  $t_r$  PI

## I.2 Carta de Controlo de Amplitudes - $t_w$

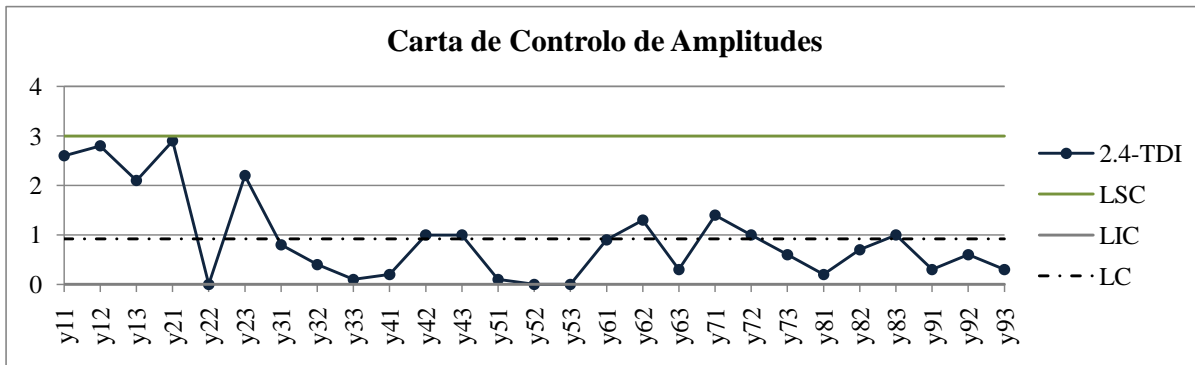


(a) Repetição  $t_w$  4.4'-MDI

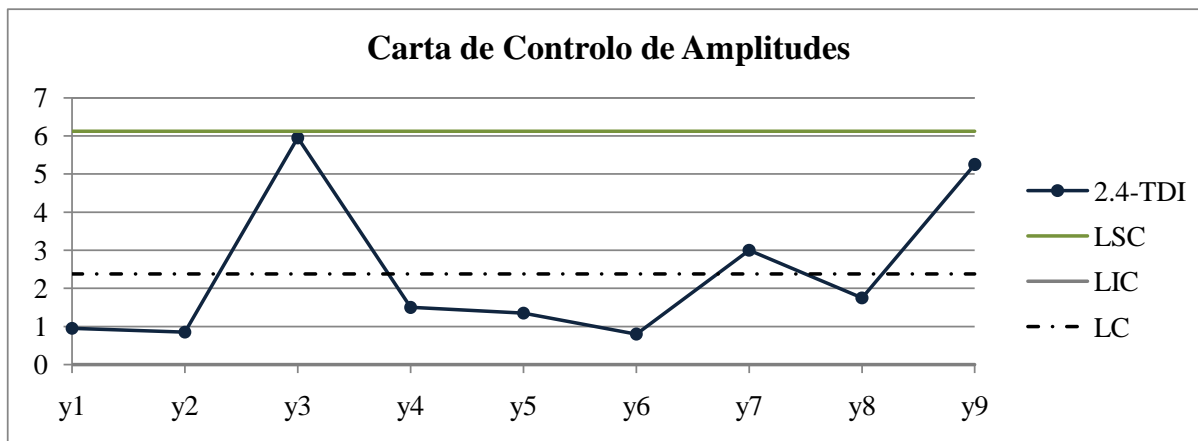


(b) Replicação  $t_w$  4.4'-MDI

Figura I.9: Cartas de Controlo de Amplitudes -  $t_w$  4.4'-MDI



(a) Repetição  $t_w$  2.4-TDI



(b) Replicação  $t_w$  2.4-TDI

Figura I.10: Cartas de Control de Amplitudes -  $t_w$  2.4-TDI

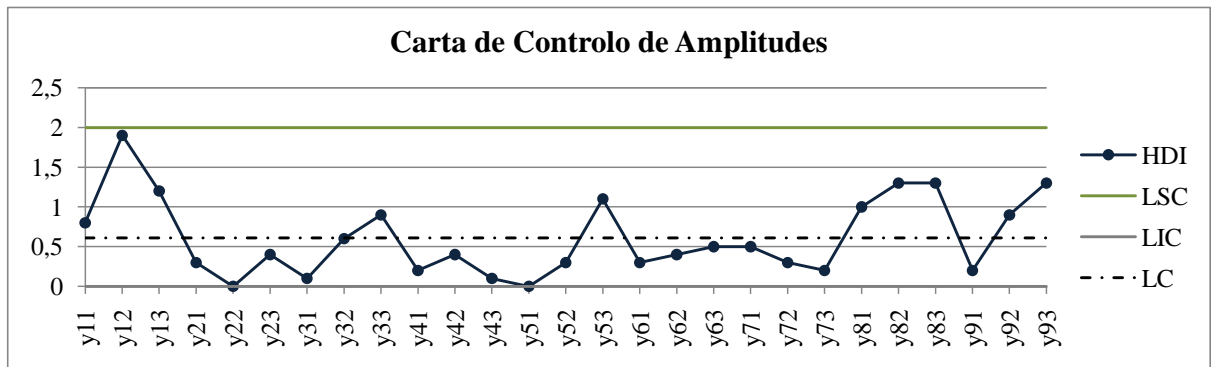
2.6-TDI	Repetição	$\bar{R}$	0,6333
		LSCR	2,069
		LICR	0,000
	Replicação	$\bar{R}$	1,694
		LSCR	4,362
		LICR	0,000
4.4'-MDI	Repetição	$\bar{R}$	0,5815
		LSCR	1,900
		LICR	0,000
	Replicação	$\bar{R}$	2,033
		LSCR	5,234
		LICR	0,000
2.4-TDI	Repetição	$\bar{R}$	0,9185
		LSCR	3,001
		LICR	0,000
	Replicação	$\bar{R}$	2,378
		LSCR	6,120
		LICR	0,000
HDI	Repetição	$\bar{R}$	0,6111
		LSCR	1,996
		LICR	0,000
	Replicação	$\bar{R}$	4,289
		LSCR	11,04
		LICR	0,000
Ciclo Hexil	Repetição	$\bar{R}$	0,6000
		LSCR	1,960
		LICR	0,000
	Replicação	$\bar{R}$	1,328
		LSCR	3,418
		LICR	0,000
NDI	Repetição	$\bar{R}$	0,6037
		LSCR	1,972
		LICR	0,000
	Replicação	$\bar{R}$	1,289
		LSCR	3,318
		LICR	0,000

Tabela I.3: Limites de Controlo das Cartas de Amplitude - Largura do Pico 2.6-TDI a NDI

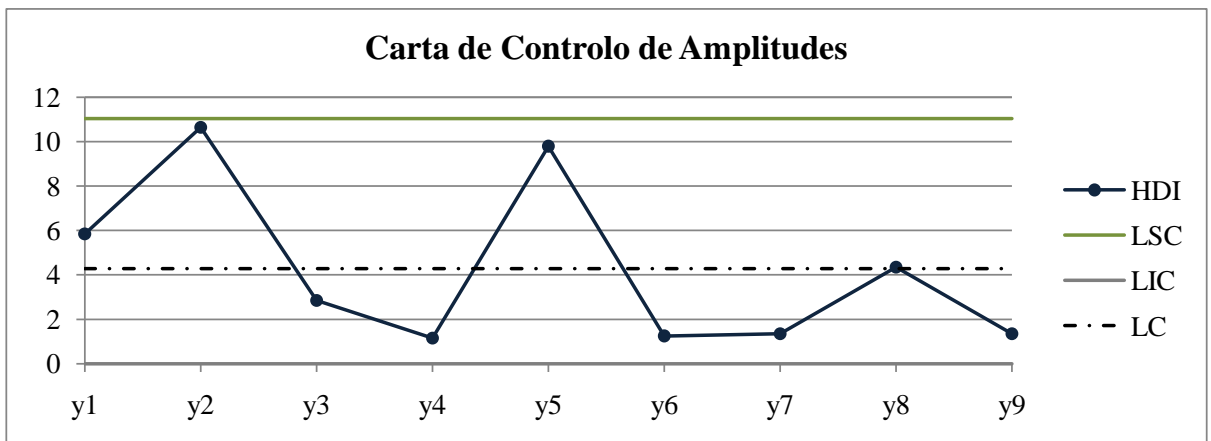
Dímero	Repetição	$\bar{R}$	1,681
		LSCR	5,493
		LICR	0,000
	Replicação	$\bar{R}$	4,033
		LSCR	10,38
		LICR	0,000
Fenil	Repetição	$\bar{R}$	0,2259
		LSCR	0,7381
		LICR	0,000
	Replicação	$\bar{R}$	0,3833
		LSCR	0,9867
		LICR	0,000
PI	Repetição	$\bar{R}$	0,2444
		LSCR	0,7986
		LICR	0
	Replicação	$\bar{R}$	0,7222
		LSCR	1,859
		LICR	0

Tabela I.4: Limites de Controlo das Cartas de Amplitude - Largura do Pico Dímero a PI



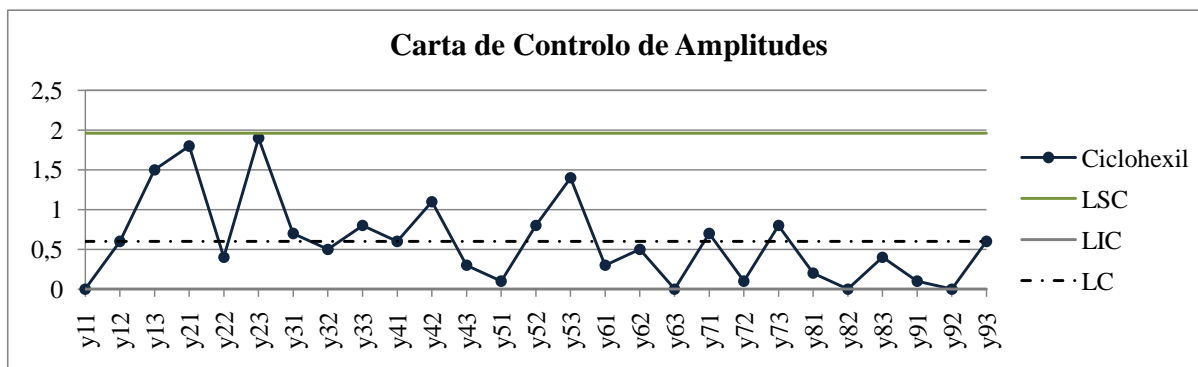


(a) Repetição  $t_w$  HDI

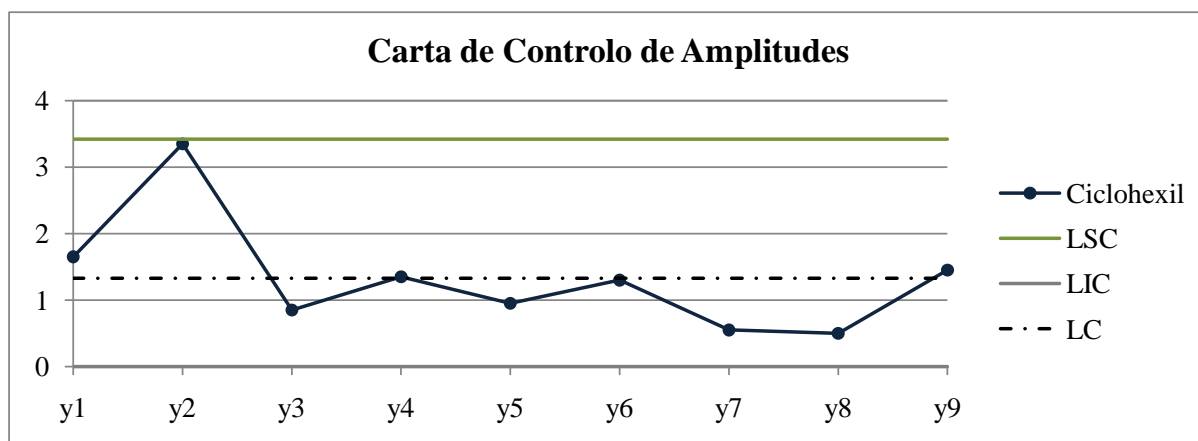


(b) Replicação  $t_w$  HDI

Figura I.11: Cartas de Controlo de Amplitudes -  $t_w$  HDI

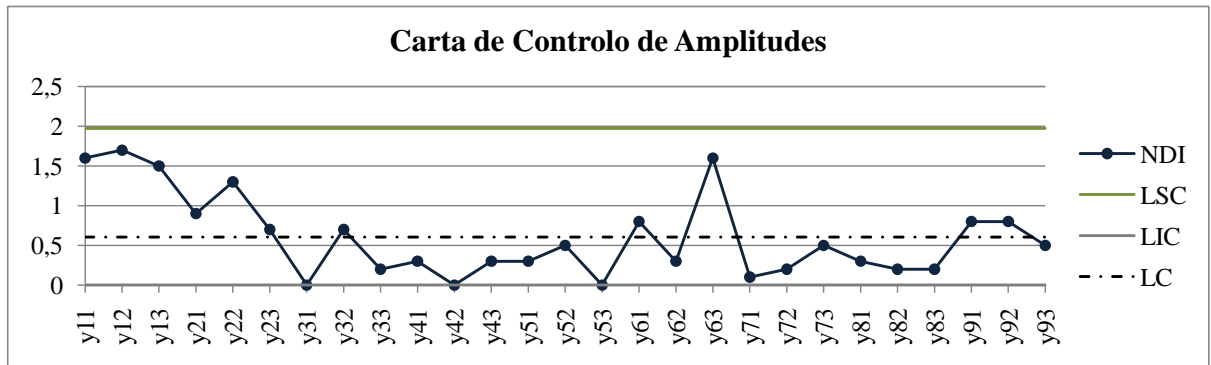


(a) Repetição  $t_w$  Ciclohexil

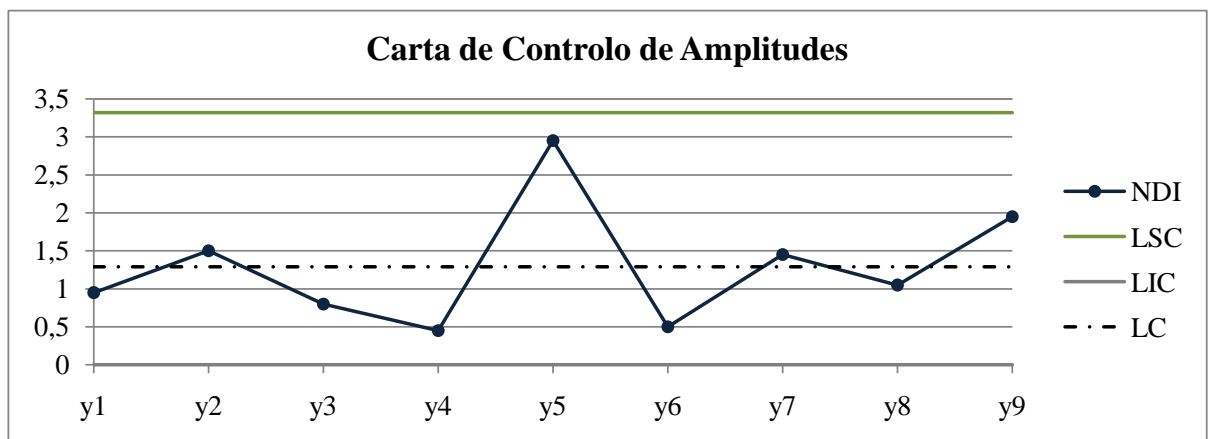


(b) Replicação  $t_w$  Ciclohexil

Figura I.12: Cartas de Controlo de Amplitudes -  $t_w$  Ciclohexil

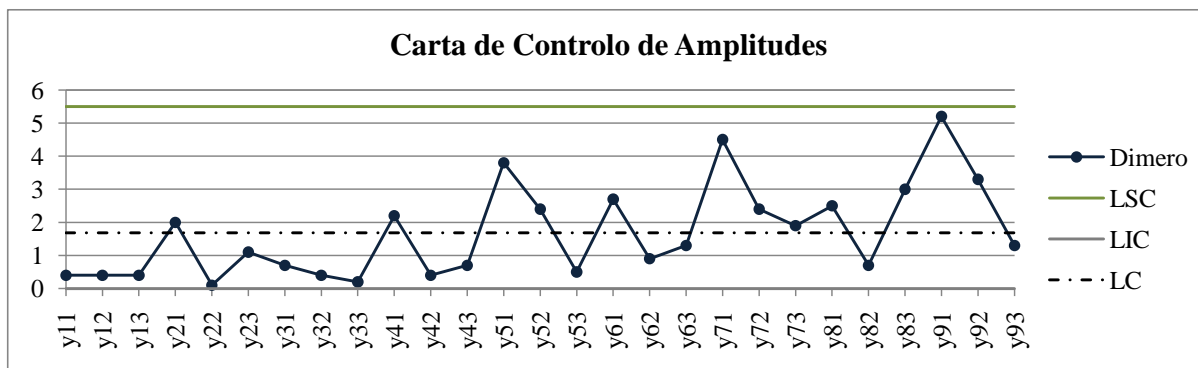


(a) Repetição  $t_w$  NDI

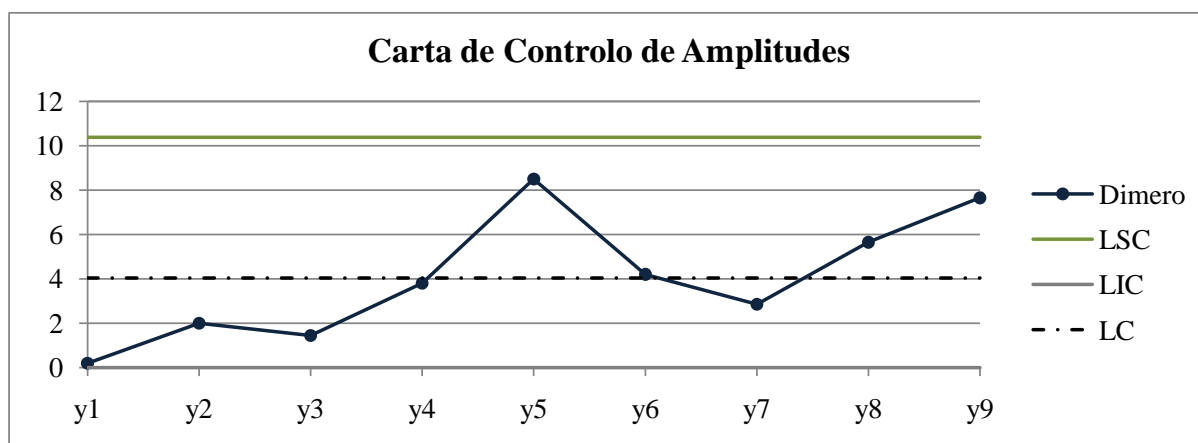


(b) Replicação  $t_w$  NDI

Figura I.13: Cartas de Controlo de Amplitudes -  $t_w$  NDI



(a) Repetição  $t_w$  Dímero



(b) Replicação  $t_w$  Dímero

Figura I.14: Cartas de Controlo de Amplitudes -  $t_w$  Dímero

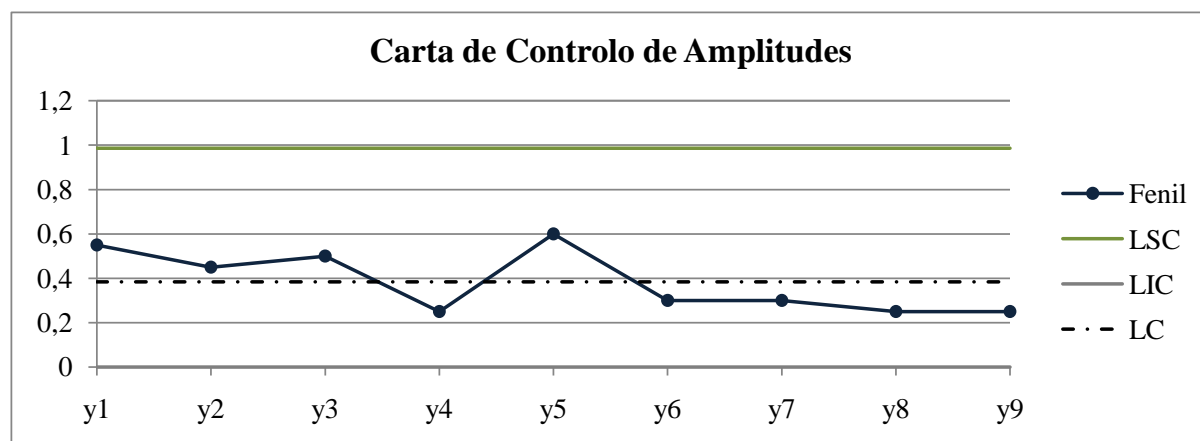
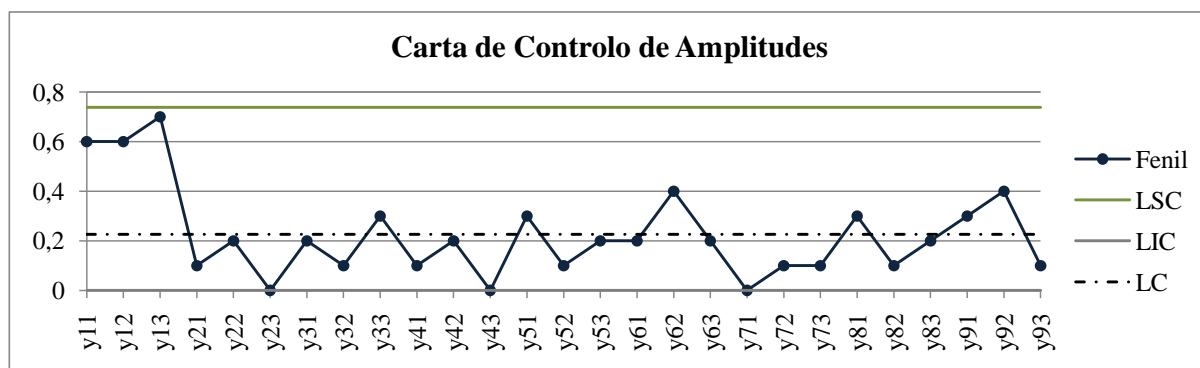
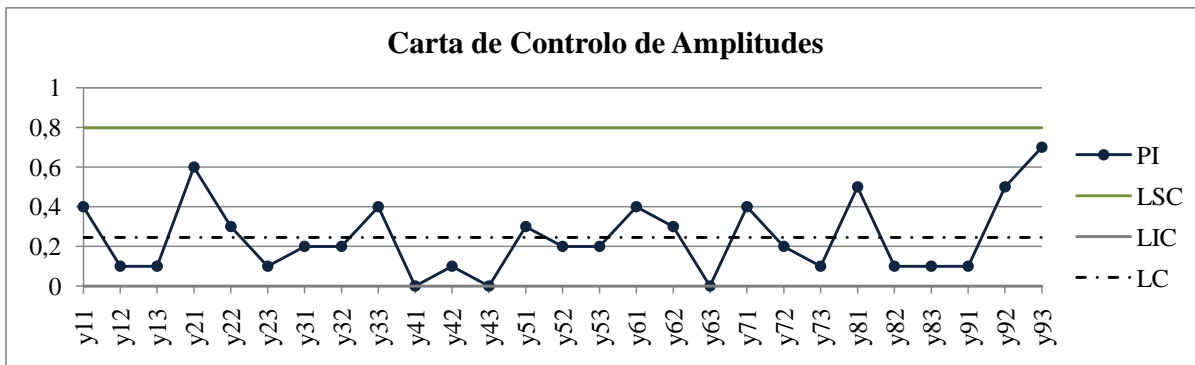
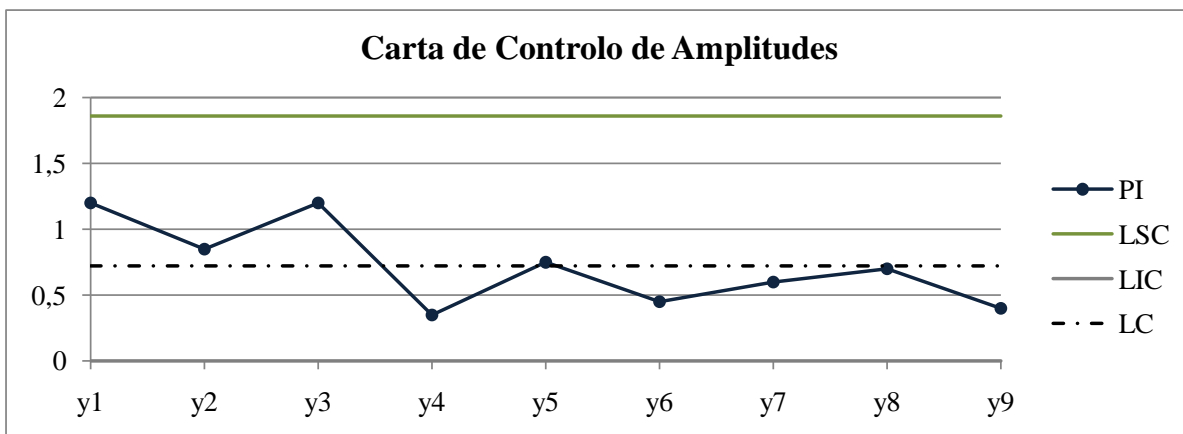


Figura I.15: Cartas de Controle de Amplitudes -  $t_w$  Fenil



(a) Repetição  $t_w$  PI



(b) Replicação  $t_w$  PI

Figura I.16: Cartas de Controlo de Amplitudes -  $t_w$  PI

### I.3 Resolução e Razão Sinal-Ruído: Característica Estática

Experiências	<i>Prop.Solvente</i>	%TEA	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>	Resolução			$\bar{y}$	S/N
					y1	y2	y3		
1	1	1	1	1	2,087	2,092	2,048	2,076	6,342
2	1	2	2	2	0,3427	0,3224	0,3119	0,3256	-9,765
3	1	3	3	3	0,1054	0,09898	0,1004	0,1016	-19,87
4	2	1	2	3	0,2512	0,2262	0,2366	0,2380	-12,49
5	2	2	3	1	0,4699	0,4465	0,4447	0,4537	-6,873
6	2	3	1	2	0,3515	0,3349	0,3465	0,3443	-9,266
7	3	1	3	2	0,2291	0,2270	0,2312	0,2291	-12,80
8	3	2	1	3	0,005065	0,005186	0,004865	0,005039	-45,96
9	3	3	2	1	0,4466	0,4260	0,4167	0,4298	-7,346

Tabela I.5: Resolução e Razão Sinal-Ruído -  $t_2$  e  $t_3$

Experiências	<i>Prop.Solvente</i>	%TEA	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>	Resolução			$\bar{y}$	S/N
					y1	y2	y3		
1	1	1	1	1	4,044	4,017	3,776	3,946	11,91
2	1	2	2	2	10,20	8,067	10,28	9,517	19,40
3	1	3	3	3	8,214	7,364	7,746	7,775	17,79
4	2	1	2	3	3,078	2,694	2,958	2,910	9,237
5	2	2	3	1	2,427	2,260	2,136	2,275	7,102
6	2	3	1	2	2,695	2,381	2,621	2,566	8,147
7	3	1	3	2	3,698	3,736	3,943	3,792	11,57
8	3	2	1	3	4,263	5,295	4,342	4,633	13,20
9	3	3	2	1	3,926	3,865	3,913	3,901	11,82

Tabela I.6: Resolução e Razão Sinal-Ruído -  $t_3$  e  $t_4$

Experiências	Prop.Solvente	%TEA	Temperatura	Fluxo	Resolução			$\bar{y}$	S/N
					y1	y2	y3		
1	1	1	1	1	1,026	1,025	0,9711	1,007	0,05283
2	1	2	2	2	1,095	0,9079	1,081	1,028	0,1428
3	1	3	3	3	0,3861	0,3577	0,3767	0,3735	-8,567
4	2	1	2	3	0,3146	0,3218	0,2956	0,3107	-10,17
5	2	2	3	1	0,0006656	0,0009390	0,0006051	0,0007366	-63,10
6	2	3	1	2	0,07385	0,07074	0,07517	0,07325	-22,71
7	3	1	3	2	0,3251	0,3279	0,3268	0,3266	-9,720
8	3	2	1	3	0,5806	0,6780	0,5806	0,6131	-4,318
9	3	3	2	1	0,2384	0,2510	0,2633	0,2509	-12,03

Tabela I.7: Resolução e Razão Sinal-Ruído -  $t_4$  e  $t_5$

Experiências	Prop.Solvente	%TEA	Temperatura	Fluxo	Resolução			$\bar{y}$	S/N
					y1	y2	y3		
1	1	1	1	1	10,76	11,81	10,58	11,05	20,83
2	1	2	2	2	0,6130	0,6116	0,6144	0,6130	-4,250
3	1	3	3	3	0,3591	0,3535	0,3512	0,3546	-9,006
4	2	1	2	3	0,1061	0,1126	0,1018	0,1068	-19,45
5	2	2	3	1	0,1202	0,1582	0,1097	0,1294	-18,07
6	2	3	1	2	0,2368	0,2250	0,2315	0,2311	-12,73
7	3	1	3	2	0,02030	0,02011	0,01728	0,019231	-34,39
8	3	2	1	3	0,008081	0,008368	0,007952	0,008134	-41,80
9	3	3	2	1	0,1577	0,1598	0,1742	0,1639	-15,73

Tabela I.8: Resolução e Razão Sinal-Ruído -  $t_5$  e  $t_6$

Experiências	Prop.Solvente	%TEA	Temperatura	Fluxo	Resolução			$\bar{y}$	S/N
					y1	y2	y3		
1	1	1	1	1	2,097	2,202	2,092	2,130	6,562
2	1	2	2	2	3,556	3,480	3,536	3,524	10,94
3	1	3	3	3	2,227	1,907	2,206	2,114	6,434
4	2	1	2	3	0,9996	0,9346	0,9871	0,9738	-0,2419
5	2	2	3	1	1,158	1,058	1,017	1,078	0,6120
6	2	3	1	2	1,231	1,146	1,204	1,194	1,527
7	3	1	3	2	1,568	1,603	1,542	1,571	3,922
8	3	2	1	3	1,990	1,937	1,978	1,968	5,880
9	3	3	2	1	1,900	1,624	1,802	1,776	4,931

Tabela I.9: Resolução e Razão Sinal-Ruído -  $t_6$  e  $t_7$



Experiências	<i>Prop.Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>	Resolução			$\bar{y}$	S/N
					y1	y2	y3		
1	1	1	1	1	1,669	1,652	1,668	1,663	4,417
2	1	2	2	2	1,305	1,267	1,293	1,288	2,200
3	1	3	3	3	1,167	1,007	1,154	1,109	0,8423
4	2	1	2	3	5,232	4,498	4,801	4,844	13,65
5	2	2	3	1	3,509	3,476	3,361	3,449	10,75
6	2	3	1	2	4,138	3,933	3,999	4,024	12,09
7	3	1	3	2	5,822	5,794	6,265	5,960	15,49
8	3	2	1	3	6,781	6,820	7,151	6,918	16,79
9	3	3	2	1	6,520	5,237	5,818	5,858	15,25

Tabela I.10: Resolução e Razão Sinal-Ruído -  $t_7$  e  $t_8$

Experiências	<i>Prop.Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>	Resolução			$\bar{y}$	S/N
					y1	y2	y3		
1	1	1	1	1	1,247	1,254	1,258	1,253	1,958
2	1	2	2	2	9,074	8,800	8,899	8,924	19,01
3	1	3	3	3	8,052	7,378	7,943	7,791	17,81
4	2	1	2	3	14,00	11,87	12,09	12,65	21,97
5	2	2	3	1	10,85	9,36	10,53	10,25	20,16
6	2	3	1	2	6,339	7,029	6,760	6,709	16,51
7	3	1	3	2	15,09	14,18	14,57	14,61	23,29
8	3	2	1	3	17,69	19,77	18,11	18,52	25,32
9	3	3	2	1	14,91	14,78	16,20	15,30	23,67

Tabela I.11: Resolução e Razão Sinal-Ruído -  $t_8$  e  $t_9$

## I.4 Análise Respostas Médias: Resolução

### I.4.1 Média da Resolução

Nível	<i>Prop.Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	0,8343	0,8476	0,8083	0,9863
2	0,3453	0,2615	0,3311	0,2997
3	0,2213	0,2919	0,2615	0,1149
Efeito	0,6130	0,5861	0,5469	0,8715
Posição	2	3	4	1

Tabela I.12: Respostas médias  $\bar{y}$  -  $t_2$  e  $t_3$

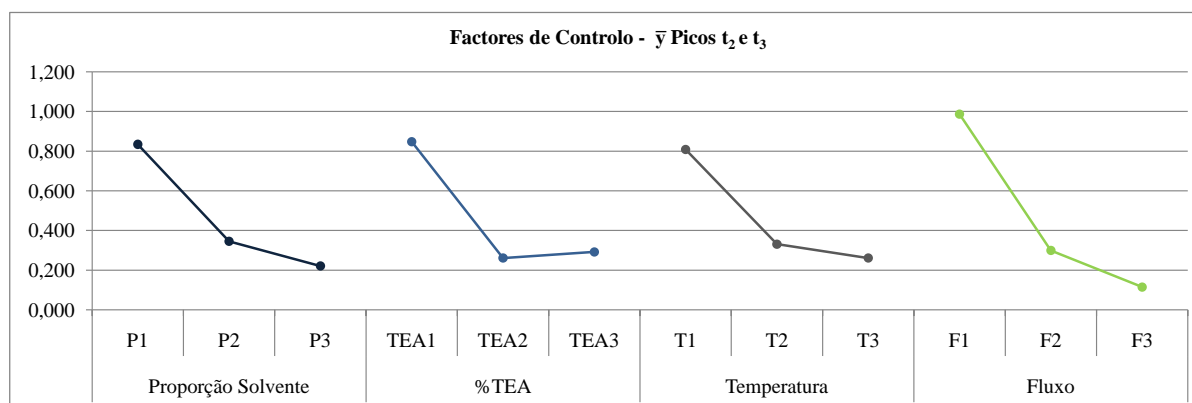


Figura I.17: Factores de Controlo sobre  $\bar{y}$  -  $t_2$  e  $t_3$

Nível	<i>Prop.Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	7,079	3,549	3,715	3,374
2	2,583	5,475	5,443	5,292
3	4,109	4,747	4,614	5,106
Efeito	4,496	1,925	1,728	1,918
Posição	1	2	4	3

Tabela I.13: Respostas médias  $\bar{y}$  -  $t_3$  e  $t_4$

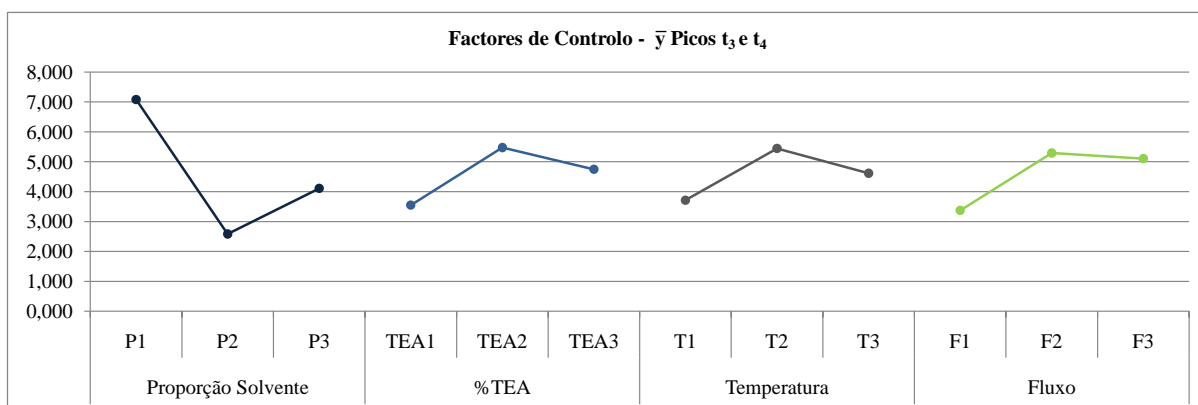


Figura I.18: Factores de Controlo sobre  $\bar{y}$  -  $t_3$  e  $t_4$

Nível	<i>Prop.Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	0,8029	0,5481	0,5645	0,4196
2	0,1282	0,5473	0,5298	0,4759
3	0,3969	0,2325	0,2336	0,4324
Efeito	0,6746	0,3156	0,3309	0,05636
Posição	1	3	2	4

Tabela I.14: Respostas médias  $\bar{y}$  -  $t_4$  e  $t_5$

Nível	<i>Prop.Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	4,005	3,724	3,762	3,780
2	0,1558	0,2502	0,2946	0,2878
3	0,06376	0,2499	0,1677	0,1565
Efeito	3,941	3,474	3,594	3,624
Posição	1	4	3	2

Tabela I.15: Respostas médias  $\bar{y}$  -  $t_5$  e  $t_6$

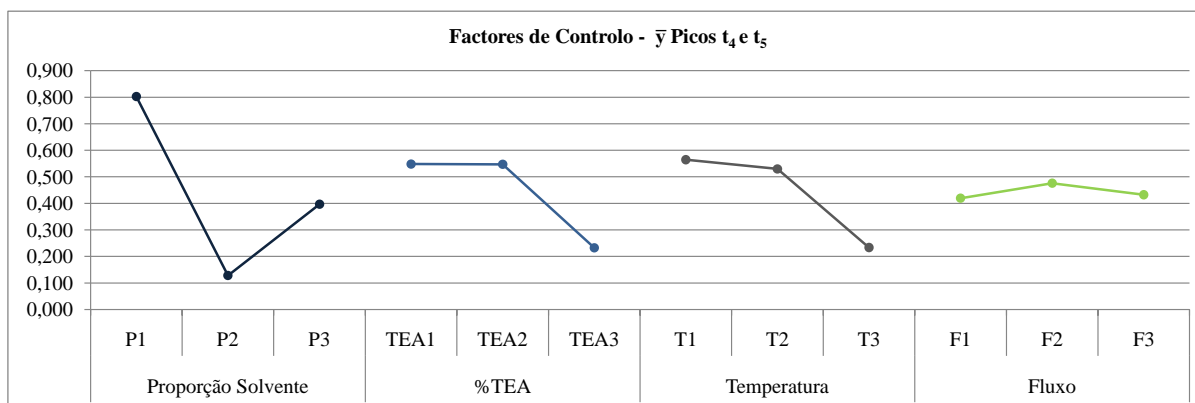


Figura I.19: Factores de Controlo sobre  $\bar{y}$  -  $t_4$  e  $t_5$

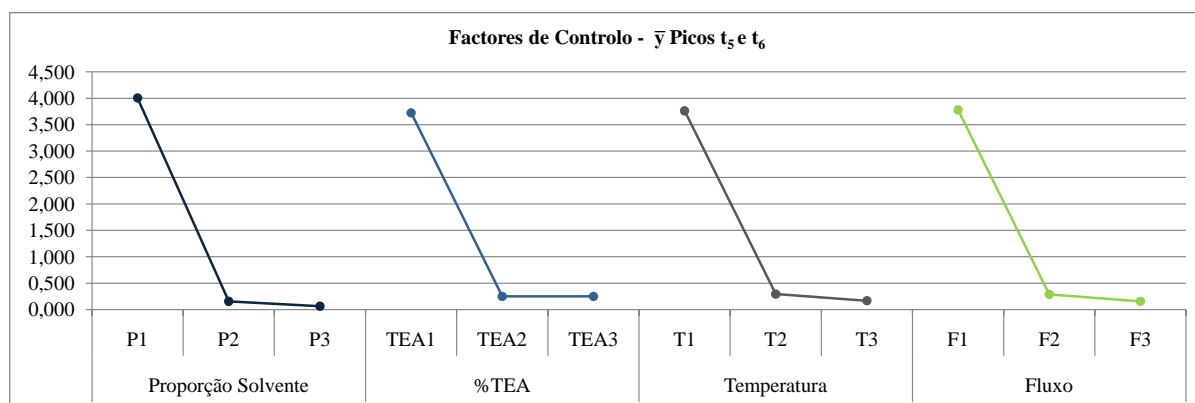


Figura I.20: Factores de Controlo sobre  $\bar{y}$  -  $t_5$  e  $t_6$

Nível	<i>Prop.Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	2,589	1,558	1,764	1,661
2	1,082	2,190	2,091	2,096
3	1,772	1,694	1,588	1,685
Efeito	1,508	0,6316	0,5037	0,4352
Posição	1	2	3	4

Tabela I.16: Respostas médias  $\bar{y}$  -  $t_6$  e  $t_7$

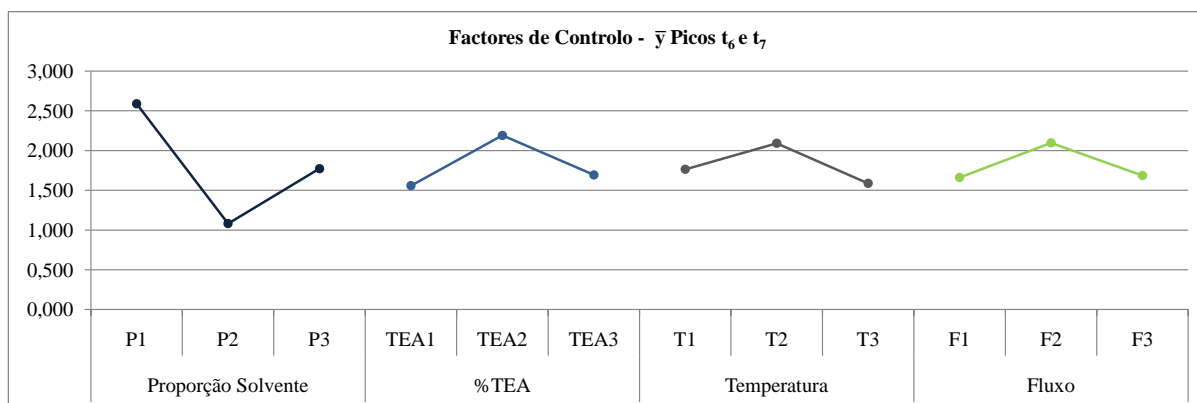


Figura I.21: Factores de Controlo sobre  $\bar{y} - t_6$  e  $t_7$

Nível	<i>Prop.Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	1,354	4,156	4,201	3,657
2	4,105	3,885	3,997	3,758
3	6,245	3,664	3,506	4,290
Efeito	4,892	0,4920	0,6952	0,6336
Posição	1	4	2	3

Tabela I.17: Respostas médias  $\bar{y} - t_7$  e  $t_8$

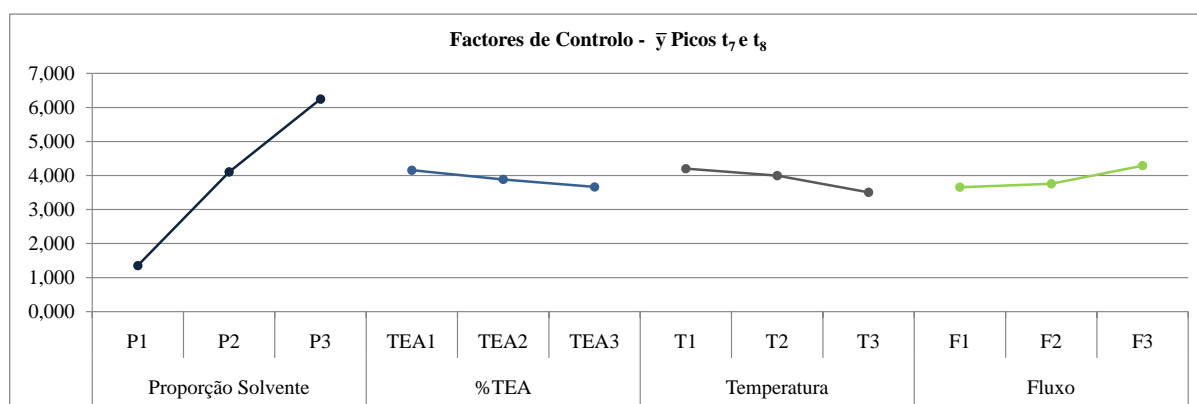


Figura I.22: Factores de Controlo sobre  $\bar{y} - t_7$  e  $t_8$

Nível	<i>Prop.Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	5,989	9,506	8,828	8,933
2	9,870	12,57	12,29	10,08
3	16,14	9,932	10,88	12,99
Efeito	10,15	3,059	3,463	4,056
Posição	1	4	3	2

Tabela I.18: Respostas médias  $\bar{y}$  -  $t_8$  e  $t_9$

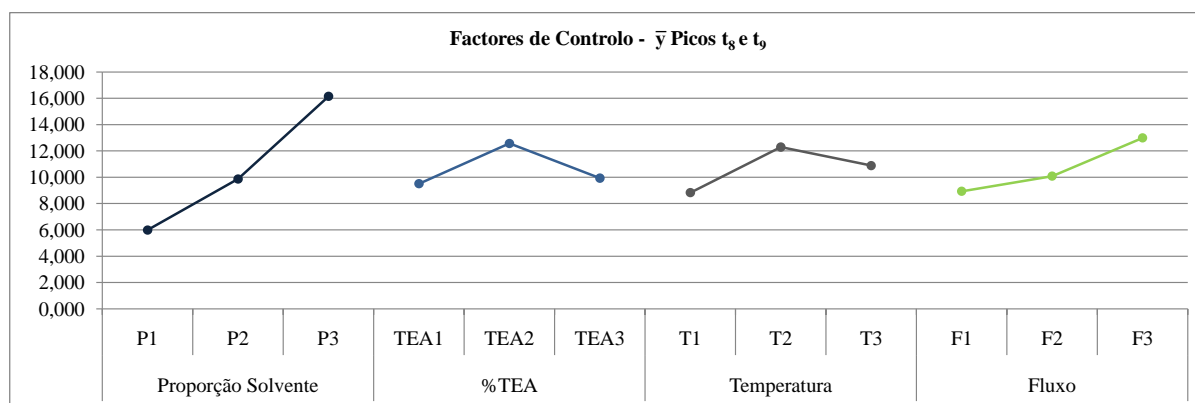


Figura I.23: Factores de Controlo sobre  $\bar{y}$  -  $t_8$  e  $t_9$

## I.4.2 Razão Sinal-Ruído

Nível	<i>Prop.Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	-7,765	-6,317	-16,30	-2,626
2	-9,544	-20,87	-9,868	-10,61
3	-22,04	-12,16	-13,18	-26,11
Efeito	14,27	14,55	6,428	23,48
Posição	3	2	4	1

Tabela I.19: Respostas médias S/N -  $t_2$  e  $t_3$

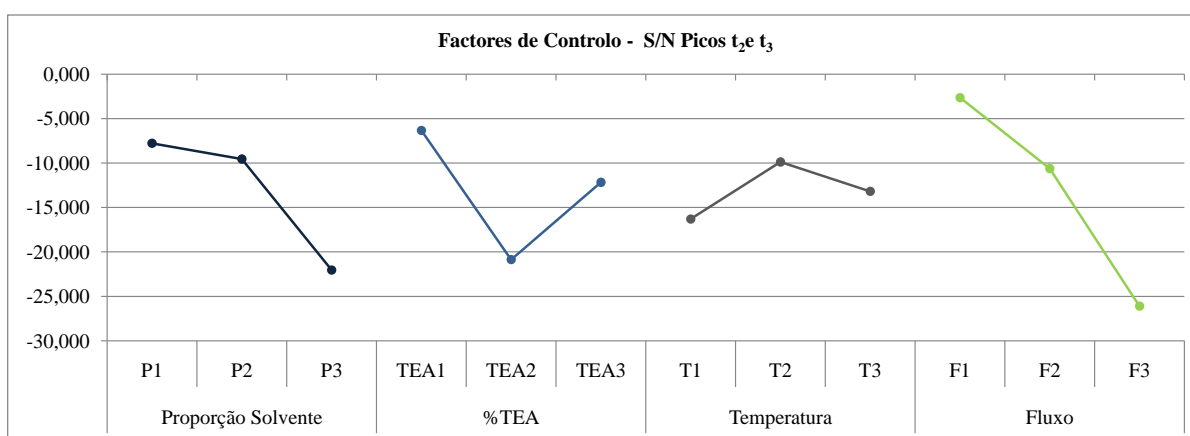


Figura I.24: Factores de Controlo sobre S/N -  $t_2$  e  $t_3$

Nível	<i>Prop.Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	16,37	10,90	11,08	10,28
2	8,162	13,23	13,49	13,04
3	12,20	12,59	12,15	13,41
Efeito	8,205	2,328	2,403	3,128
Posição	1	4	3	2

Tabela I.20: Respostas médias S/N -  $t_3$  e  $t_4$

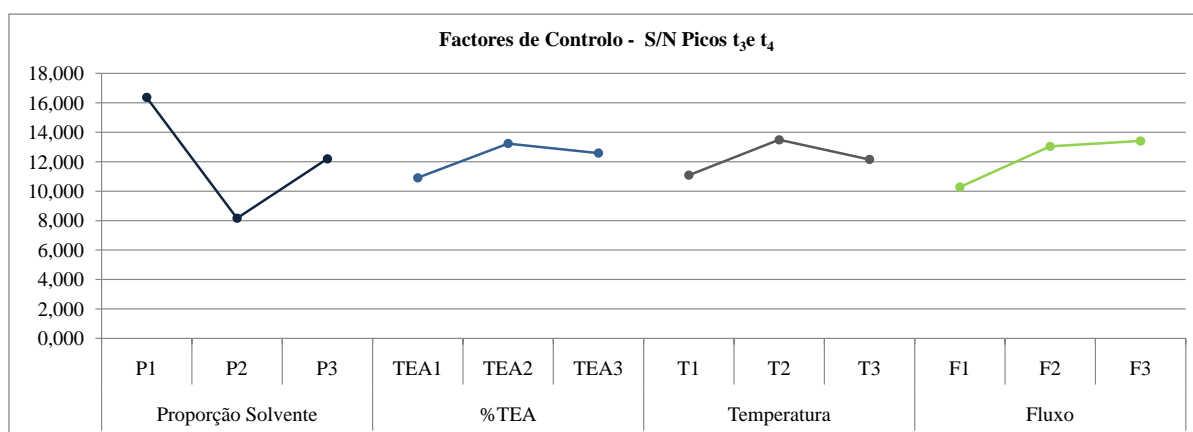


Figura I.25: Factores de Controlo sobre S/N -  $t_3$  e  $t_4$

Nível	<i>Prop.Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	-2,791	-6,613	-8,992	-25,03
2	-31,99	-22,42	-7,353	-10,76
3	-8,690	-14,44	-27,13	-7,685
Efeito	29,20	15,81	19,78	17,34
Posição	1	4	2	3

Tabela I.21: Respostas médias S/N -  $t_4$  e  $t_5$



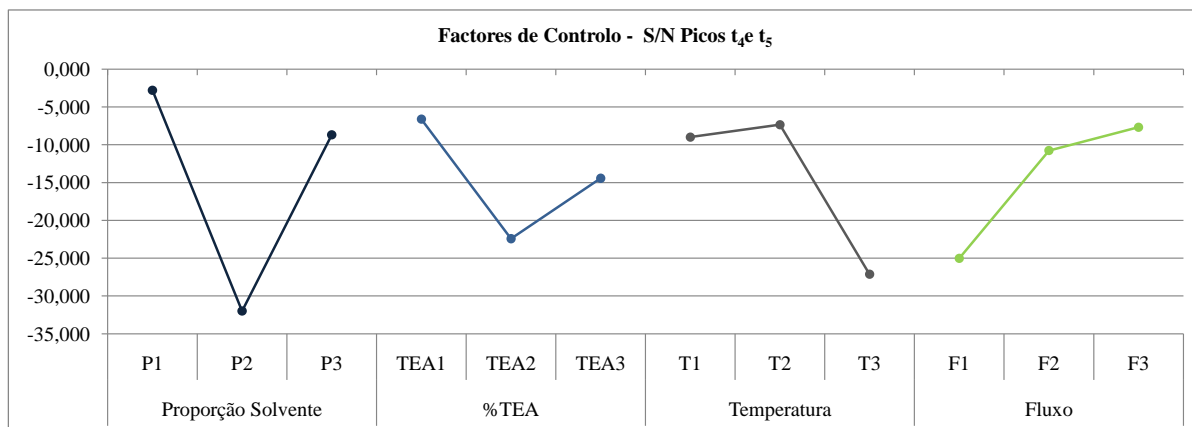


Figura I.26: Factores de Controlo sobre S/N -  $t_4$  e  $t_5$

Nível	<i>Prop. Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	2,526	-11,00	-11,23	-4,322
2	-16,75	-21,37	-13,14	-17,12
3	-30,64	-12,49	-20,49	-23,42
Efeito	33,17	10,37	9,257	19,10
Posição	1	3	4	2

Tabela I.22: Respostas médias S/N -  $t_5$  e  $t_6$

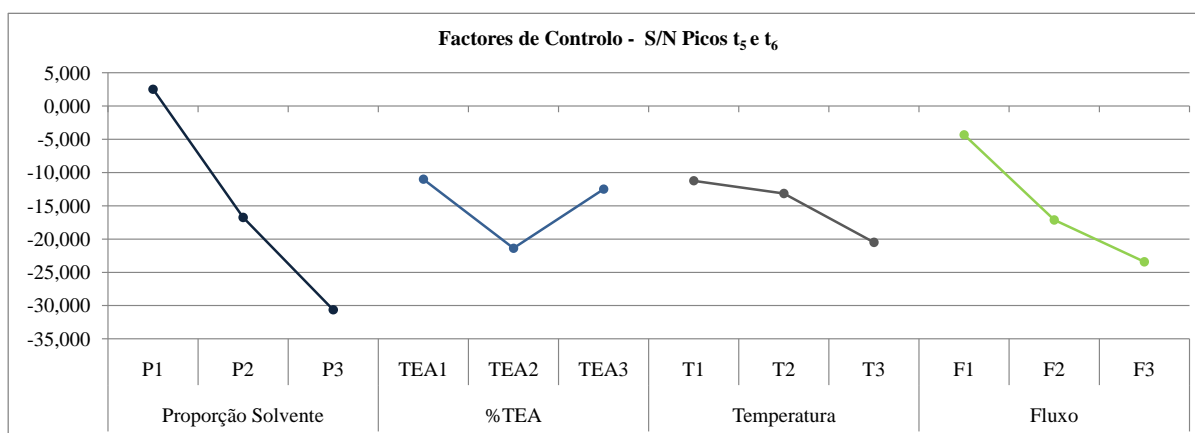


Figura I.27: Factores de Controlo sobre S/N -  $t_5$  e  $t_6$

Nível	<i>Prop.Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	7,979	3,414	4,656	4,035
2	0,6324	5,811	5,210	5,463
3	4,911	4,297	3,656	4,024
Efeito	7,346	2,397	1,554	1,439
Posição	1	2	3	4

Tabela I.23: Respostas médias S/N -  $t_6$  e  $t_7$

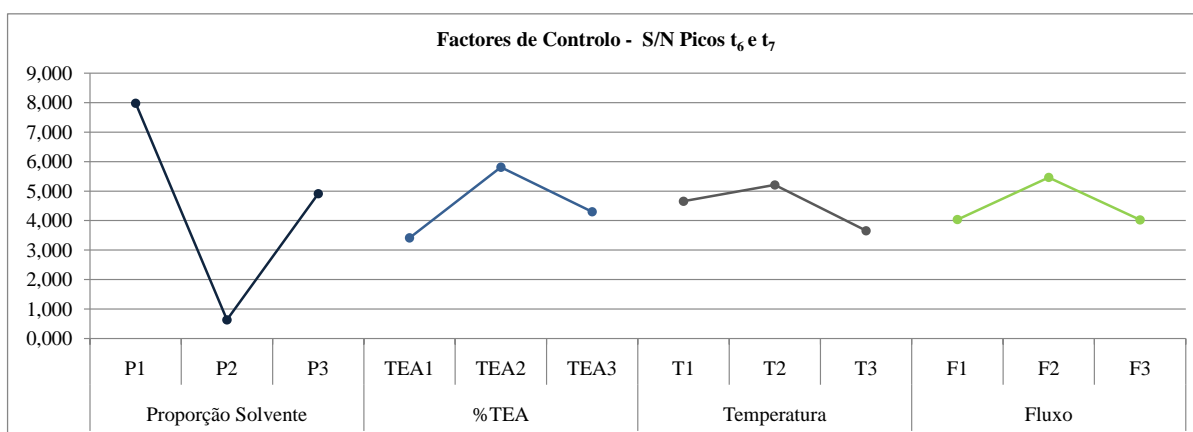


Figura I.28: Factores de Controlo sobre S/N -  $t_6$  e  $t_7$

Nível	<i>Prop.Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	2,486	11,19	11,10	10,14
2	12,16	9,913	10,37	9,925
3	15,84	9,393	9,027	10,43
Efeito	13,36	1,793	2,072	0,5043
Posição	1	3	2	4

Tabela I.24: Respostas médias S/N -  $t_7$  e  $t_8$

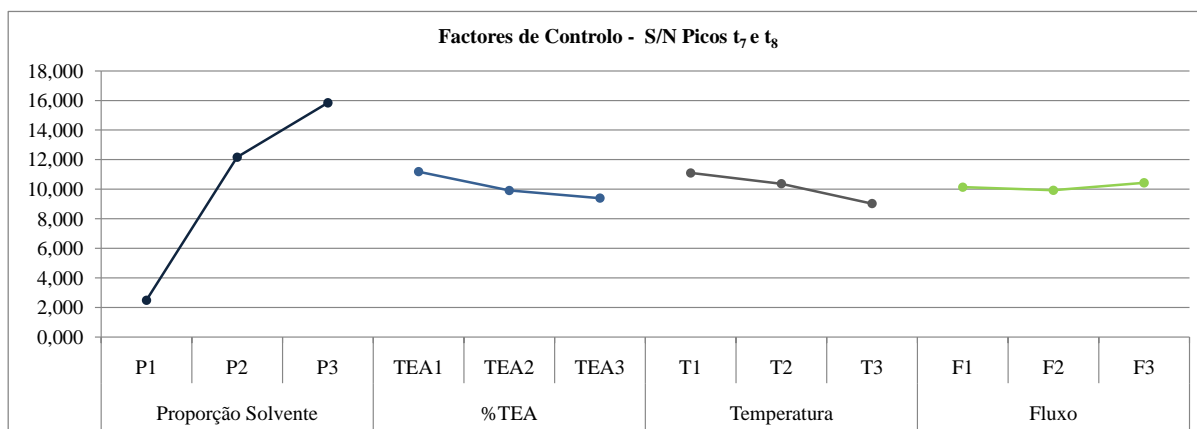


Figura I.29: Factores de Controlo sobre S/N -  $t_7$  e  $t_8$

Nível	<i>Prop.Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	12,93	15,74	14,60	15,26
2	19,55	21,50	21,55	19,60
3	24,09	19,33	20,42	21,70
Efeito	11,17	5,759	6,953	6,441
Posição	1	4	2	3

Tabela I.25: Respostas médias S/N -  $t_8$  e  $t_9$

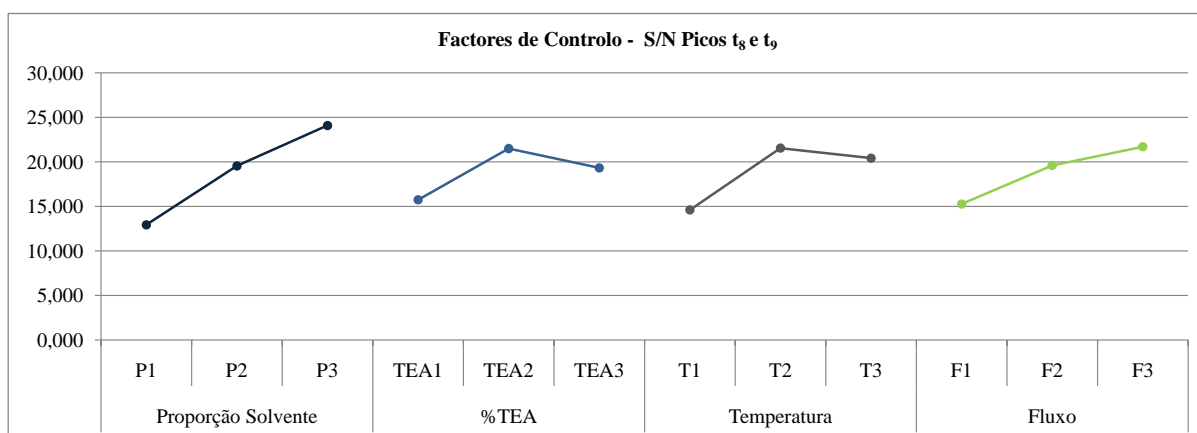


Figura I.30: Factores de Controlo sobre S/N -  $t_8$  e  $t_9$

## I.5 Análise de Variância

### I.5.1 Picos $t_2$ e $t_3$

Construiu-se a ANOVA condensada dos picos adjacentes  $t_2$  e  $t_3$  tendo em consideração um nível de significância de 5%, e  $F_{crítico} = F_{(0,05;1;5)} = 6,608$ .  $F_{crítico}$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente</i> (L)	305,5	1	305,5	
<i>Prop.Solvente</i> (Q)	57,40	1	57,40	
%TEA(L)	51,24	1	51,24	
%TEA(Q)	270,4	1	270,4	
<i>Temperatura</i> (L)	14,54	1	14,54	
<i>Temperatura</i> (Q)	47,46	1	47,46	
<i>Fluxo</i> (L)	827,2	1	827,2	
<i>Fluxo</i> (Q)	28,23	1	28,23	
Erro	-	-	-	
Total	1602	8		

Tabela I.26: ANOVA Resolução  $t_2$  e  $t_3$  Saturada

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Prop.Solvente</i> (L)	305,5	1	305,5	7,681	16,59%
%TEA(Q)	270,4	1	270,4	6,799	14,40%
<i>Fluxo</i> (L)	827,2	1	827,2	20,80	49,15%
Erro	198,9	5	39,773		
Total	1602	8			

Tabela I.27: ANOVA Resolução  $t_2$  e  $t_3$  Condensada

### I.5.2 Picos $t_3$ e $t_4$

A ANOVA condensada foi construída dos picos adjacentes  $t_3$  e  $t_4$  considerando um nível de significância de 5%, e  $F_{crítico} = F_{(0,05;1;7)} = 5,591$ .

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente(L)</i>	26,09	1	26,09	
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	74,89	1	74,89	
<i>%TEA(L)</i>	4,239	1	4,239	
<i>%TEA(Q)</i>	4,426	1	4,426	
<i>Temperatura(L)</i>	1,712	1	1,712	
<i>Temperatura(Q)</i>	6,983	1	6,983	
<i>Fluxo(L)</i>	14,68	1	14,68	
<i>Fluxo(Q)</i>	2,860	1	2,860	
Erro	-	-	-	
Total	135,9	8		

Tabela I.28: ANOVA Resolução  $t_3$  e  $t_4$  Saturada

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	74,89	1	74,89	8,596	48,70%
Erro	60,99	7	8,713		
Total	135,9	8			

Tabela I.29: ANOVA Resolução  $t_3$  e  $t_4$  Condensada

### I.5.3 Picos $t_4$ e $t_5$

Considerou-se um nível de significância de 5% e  $F_{crítico} = F_{(0,05;1;7)} = 5,591$ , na construção da ANOVA condensada dos picos adjacentes  $t_4$  e  $t_5$ .

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente(L)</i>	52,20	1	52,205	
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	1378	1	1378	
<i>%TEA(L)</i>	91,83	1	91,833	
<i>%TEA(Q)</i>	283,2	1	283,2	
<i>Temperatura(L)</i>	493,4	1	493,4	
<i>Temperatura(Q)</i>	229,3	1	229,3	
<i>Fluxo(L)</i>	451,0	1	451,0	
<i>Fluxo(Q)</i>	62,5	1	62,5	
Erro	-	-	-	
Total	3042	8		

Tabela I.30: ANOVA Resolução  $t_4$  e  $t_5$  Saturada

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Prop.Solvente(Q)</i>	1378	1	1378	5,801	37,50%
Erro	1663	7	237,6		
Total	3042	8			

Tabela I.31: ANOVA Resolução  $t_4$  e  $t_5$  Condensada

### I.5.4 Picos $t_5$ e $t_6$

A tabela ANOVA condensada foi construída tendo em consideração um nível de significância de 5% e  $F_{crítico} = F_{(0,05;1;4)} = 7,709$ , para os picos adjacentes  $t_5$  e  $t_6$ .

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente</i> (L)	1650	1	1650	
<i>Prop.Solvente</i> (Q)	14,48	1	14,48	
%TEA(L)	3,318	1	3,318	
%TEA(Q)	185,4	1	185,4	
<i>Temperatura</i> (L)	128,5	1	128,5	
<i>Temperatura</i> (Q)	14,75	1	14,75	
<i>Fluxo</i> (L)	547,0	1	547,0	
<i>Fluxo</i> (Q)	21,17	1	21,17	
Erro	-	-	-	
Total	2565	8		

Tabela I.32: ANOVA Resolução  $t_5$  e  $t_6$  Saturada

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Prop.Solvente</i> (L)	1650	1	1650	122,9	63,82%
%TEA(Q)	185,4	1	185,4	13,80	6,703%
<i>Temperatura</i> (L)	128,5	1	128,5	9,573	4,488%
<i>Fluxo</i> (L)	547,0	1	547,0	40,73	20,80%
Erro	53,72	4	13,43		
Total	2565	8			

Tabela I.33: ANOVA Resolução  $t_5$  e  $t_6$  Condensada

### I.5.5 Picos $t_6$ e $t_7$

A construção da tabela ANOVA condensada teve em consideração um nível de significância de 5% e  $F_{crítico} = F_{(0,05;1;1)} = 161,4$ , para os picos adjacentes  $t_6$  e  $t_7$ .

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente</i> (L)	14,12	1	14,12	
<i>Prop.Solvente</i> (Q)	67,57	1	67,57	
%TEA(L)	1,171	1	1,171	
%TEA(Q)	7,644	1	7,644	
<i>Temperatura</i> (L)	1,502	1	1,502	
<i>Temperatura</i> (Q)	2,221	1	2,221	
<i>Fluxo</i> (L)	0,0001897	1	0,0001897	
<i>Fluxo</i> (Q)	4,110	1	4,110	
Erro	-	-	-	
Total	98,33	8		

Tabela I.34: ANOVA Resolução  $t_6$  e  $t_7$  Saturada

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Prop.Solvente</i> (L)	14,12	1	14,12	74420	14,35%
<i>Prop.Solvente</i> (Q)	67,57	1	67,57	356247	68,71%
%TEA(L)	1,171	1	1,171	6173	1,190%
%TEA(Q)	7,644	1	7,644	40301	7,773%
<i>Temperatura</i> (L)	1,502	1	1,502	7917	1,527%
<i>Temperatura</i> (Q)	2,221	1	2,221	11709	2,258%
<i>Fluxo</i> (Q)	4,110	1	4,110	21672	4,180%
Erro	0,0001897	1	0,0001897		
Total	98,33	8			

Tabela I.35: ANOVA Resolução  $t_6$  e  $t_7$  Condensada



### I.5.6 Picos $t_7$ e $t_8$

Construiu-se a tabela ANOVA condensada para um nível de significância de 5% e  $F_{\text{crítico}} = F_{(0,05;1;4)} = 7,709$ , para os picos adjacentes  $t_7$  e  $t_8$ .

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente</i> (L)	267,6	1	267,6	
<i>Prop.Solvente</i> (Q)	17,97	1	17,97	
%TEA(L)	4,824	1	4,824	
%TEA(Q)	0,2837	1	0,2837	
<i>Temperatura</i> (L)	6,438	1	6,438	
<i>Temperatura</i> (Q)	0,1872	1	0,1872	
<i>Fluxo</i> (L)	0,1264	1	0,1264	
<i>Fluxo</i> (Q)	0,2580	1	0,2580	
Erro	-	-	-	
Total	297,7	8		

Tabela I.36: ANOVA Resolução  $t_7$  e  $t_8$  Saturada

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Prop.Solvente</i> (L)	267,6	1	267,6	1252	89,82%
<i>Prop.Solvente</i> (Q)	17,97	1	17,97	84,06	5,97%
%TEA(L)	4,824	1	4,824	22,56	1,55%
<i>Temperatura</i> (L)	6,438	1	6,438	30,11	2,09%
Erro	0,8553	4	0,214		
Total	297,7	8			

Tabela I.37: ANOVA Resolução  $t_7$  e  $t_8$  Condensada

### I.5.7 Picos $t_8$ e $t_9$

A tabela ANOVA condensada correspondente aos picos adjacentes  $t_8$  e  $t_9$ , foi construída para um nível de significância de 5% e  $F_{crítico} = F_{(0,05;1;7)} = 5,591$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Prop.Solvente</i> (L)	187,1	1	187,1	
<i>Prop.Solvente</i> (Q)	2,153	1	2,153	
%TEA(L)	19,35	1	19,35	
%TEA(Q)	31,41	1	31,41	
<i>Temperatura</i> (L)	50,84	1	50,84	
<i>Temperatura</i> (Q)	32,68	1	32,68	
<i>Fluxo</i> (L)	62,23	1	62,23	
<i>Fluxo</i> (Q)	2,503	1	2,503	
Erro	-	-	-	
Total	388,2	8		

Tabela I.38: ANOVA Resolução  $t_8$  e  $t_9$  Saturada

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Prop.Solvente</i> (L)	187,1	1	187,1	6,509	40,78%
Erro	201,2	7	28,74		
Total	388,2	8			

Tabela I.39: ANOVA Resolução  $t_8$  e  $t_9$  Condensada

## I.6 DOE Clássico - Análise de Variância e Verificação de Pressupostos

### I.6.1 Picos $t_2$ e $t_3$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	1,691	1	1,691	10189
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	0,1997	1	0,1997	1204
<i>%TEA(L)</i>	1,389	1	1,389	8373
<i>%TEA(Q)</i>	0,5702	1	0,5702	3436
<i>Temperatura(L)</i>	1,346	1	1,346	8110
<i>Temperatura(Q)</i>	0,2491	1	0,2491	1501
<i>Fluxo(L)</i>	3,418	1	3,418	20596
<i>Fluxo(Q)</i>	0,3778	1	0,3778	2277
Erro	0,002987	18	0,0001659	
SS	9,243	26		

Tabela I.40: ANOVA Condensada DOE Clássico -  $t_2$  e  $t_3$

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	<b>0,8343</b>	<b>0,8476</b>	<b>0,8083</b>	<b>0,9863</b>
2	0,3453	0,2615	0,3311	0,2997
3	0,2213	0,2919	0,2615	0,1149

Tabela I.41: Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico  $t_2$  e  $t_3$

- Verificação da Normalidade

Não aparenta existir uma violação do pressuposto da normalidade, uma vez que os pontos estão dispostos em torno da recta. Também não parece existir *outliers*, uma vez que os valores esperados normalizados são inferiores a 2.

- Independência

O gráfico dos resíduos pela ordem das experiências, não aparenta qualquer tendência.

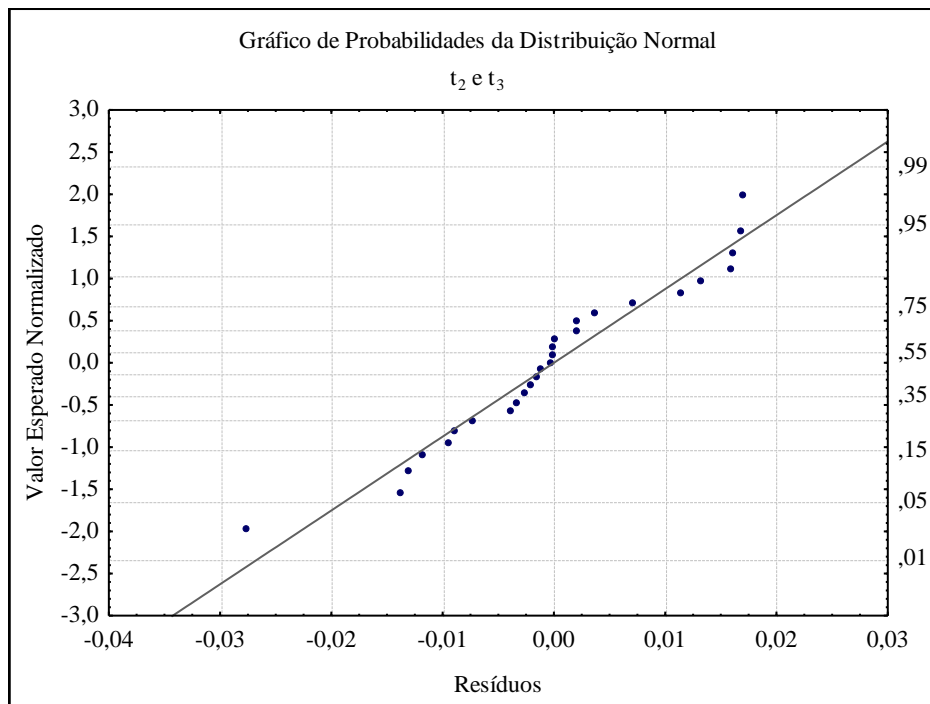


Figura I.31: Gráfico de Probabilidades da Distribuição Normal -  $t_2$  e  $t_3$

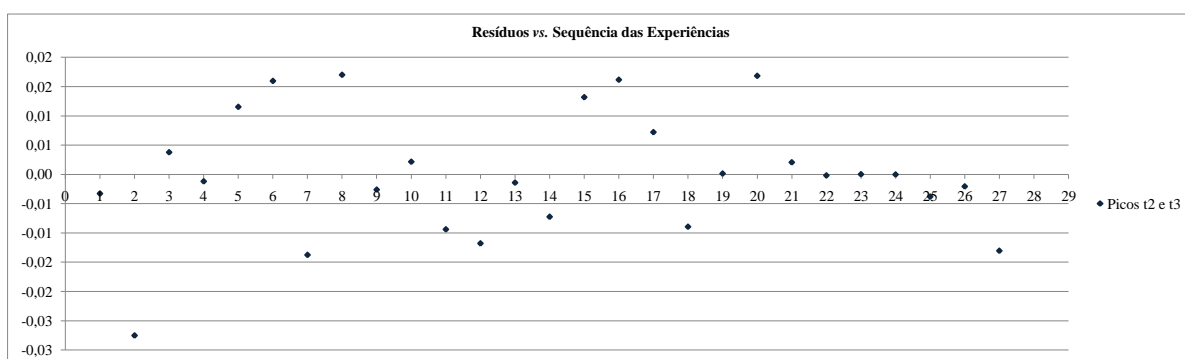


Figura I.32: Resíduos vs. Sequência das Experiências -  $t_2$  e  $t_3$

- Homogeneidade da variância

Aparentemente não existe uma tendência na localização dos pontos no gráfico.

- Transformação de Box e Cox

A transformação de Box Cox revelou que a variância não é constante, uma vez que a unidade ( $\lambda = 1$ ), não se encontra dentro do intervalo de confiança.

Repetiu-se a análise de variância para os resultados transformados.

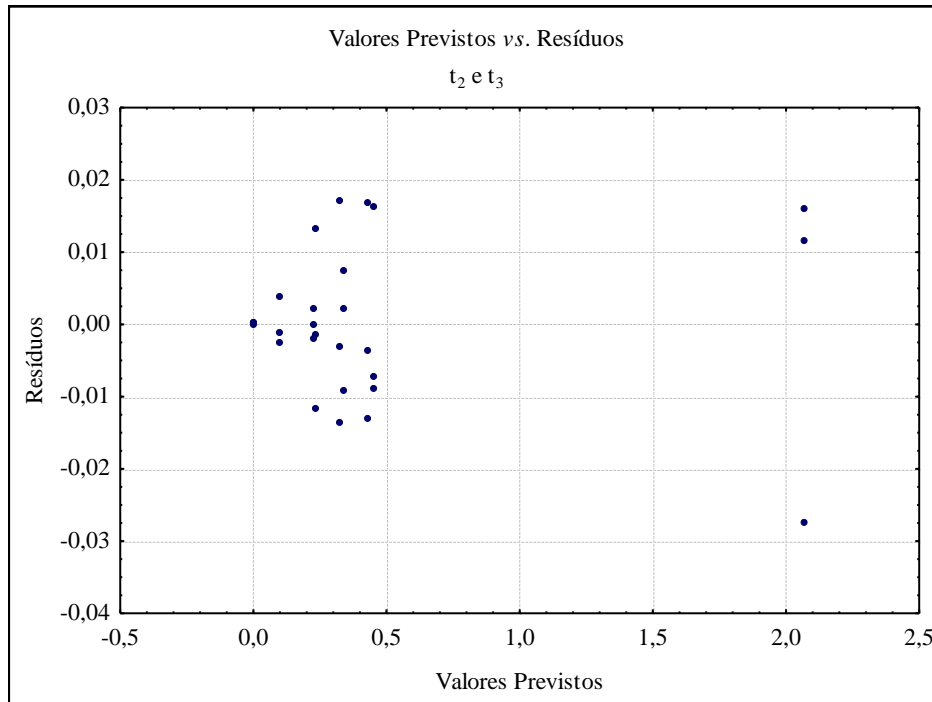


Figura I.33: Valores Previstos vs. Resíduos -  $t_2$  e  $t_3$

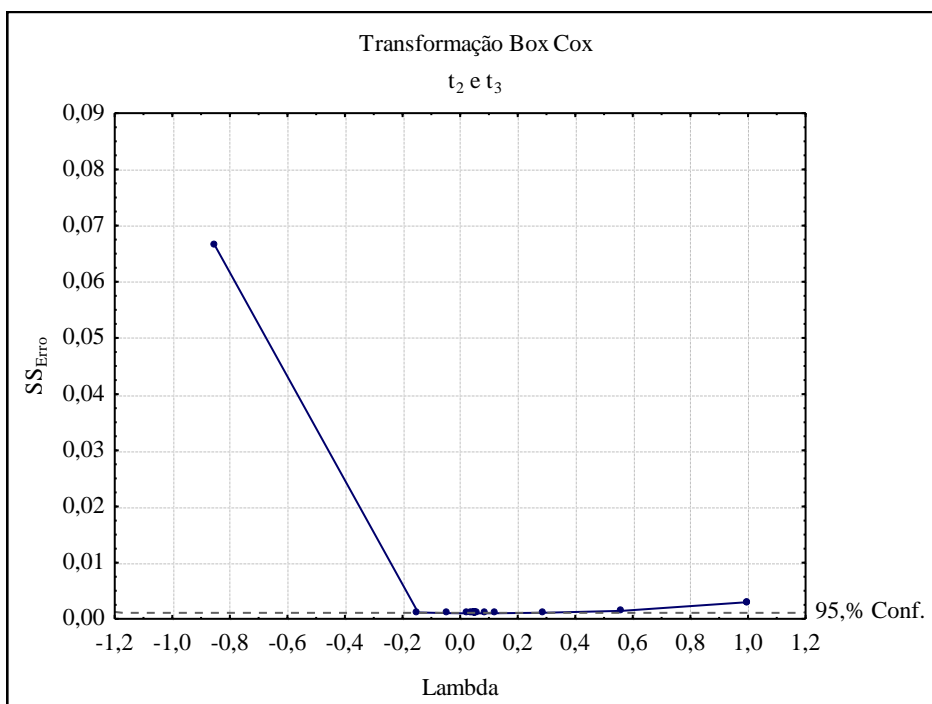


Figura I.34: Valor de Lambda -  $t_2$  e  $t_3$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	0,5459	1	0,5459	9948
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	0,08494	1	0,08494	1548
<i>%TEA(L)</i>	0,1100	1	0,1100	2004
<i>%TEA(Q)</i>	0,4547	1	0,4547	8286
<i>Temperatura(L)</i>	0,009377	1	0,009377	171
<i>Temperatura(Q)</i>	0,06794	1	0,06794	1238
<i>Fluxo(L)</i>	1,528	1	1,528	27848
<i>Fluxo(Q)</i>	0,03565	1	0,03565	650
Erro	0,0009877	18	0,00005487	
Total	2,838	26		

Tabela I.42: ANOVA Condensada DOE Clássico - Dados Transformados  $t_2$  e  $t_3$

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	<b>-0,1995</b>	<b>-0,1640</b>	-0,3923	<b>-0,06830</b>
2	-0,2546	-0,5175	<b>-0,2630</b>	-0,2826
3	-0,5478	-0,3204	-0,3466	-0,6510

Tabela I.43: Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico Dados Transformados  $t_2$  e  $t_3$

### I.6.2 Picos $t_3$ e $t_4$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	39,70	1	39,70	161,2
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	54,39	1	54,39	220,8
<i>%TEA(L)</i>	6,457	1	6,457	26,21
<i>%TEA(Q)</i>	10,56	1	10,56	42,87
<i>Temperatura(L)</i>	3,636	1	3,636	14,76
<i>Temperatura(Q)</i>	9,803	1	9,803	39,80
<i>Fluxo(L)</i>	13,50	1	13,50	54,81
<i>Fluxo(Q)</i>	6,635	1	6,635	26,94
Erro	4,434	18	0,2463	
Total	149,1	26		

Tabela I.44: ANOVA Condensada DOE Clássico -  $t_3$  e  $t_4$

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	<b>7,079</b>	3,549	3,715	3,374
2	2,583	<b>5,475</b>	<b>5,443</b>	<b>5,292</b>
3	4,109	4,747	4,614	5,106

Tabela I.45: Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico  $t_3$  e  $t_4$

- Verificação da Normalidade

Os pontos estão dispostos em torno da recta pelo que não aparenta existir uma violação do pressuposto da normalidade. Também não parece existir *outliers*, uma vez que os valores esperados normalizados são inferiores a 2.

- Independência

O gráfico dos resíduos pela ordem das experiências, não aparenta ter qualquer tendência.

- Homogeneidade da variância

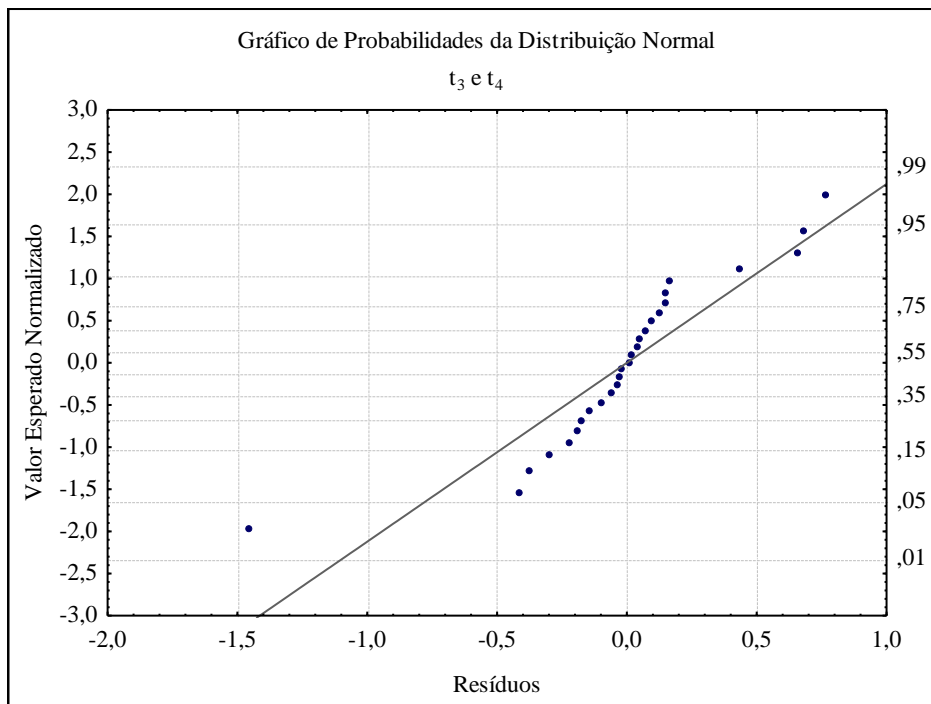


Figura I.35: Gráfico de Probabilidades da Distribuição Normal -  $t_3$  e  $t_4$

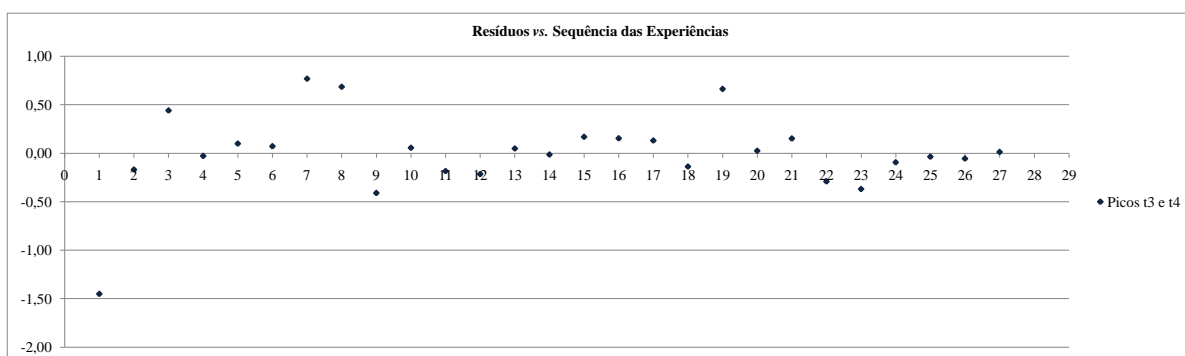


Figura I.36: Resíduos vs. Sequência das Experiências -  $t_3$  e  $t_4$

Verifica-se que o valor dos resíduos aumenta com o aumentar do valor previsto, ou seja, que a variância não é constante. Aplicou-se a transformação de Box e Cox.

- Transformação de Box e Cox

A transformação de Box Cox revelou que a variância não é constante, como foi previsto na figura I.37, uma vez que a unidade ( $\lambda = 1$ ), não se encontra dentro do intervalo de confiança.

Repetiu-se a análise de variância para os resultados transformados.



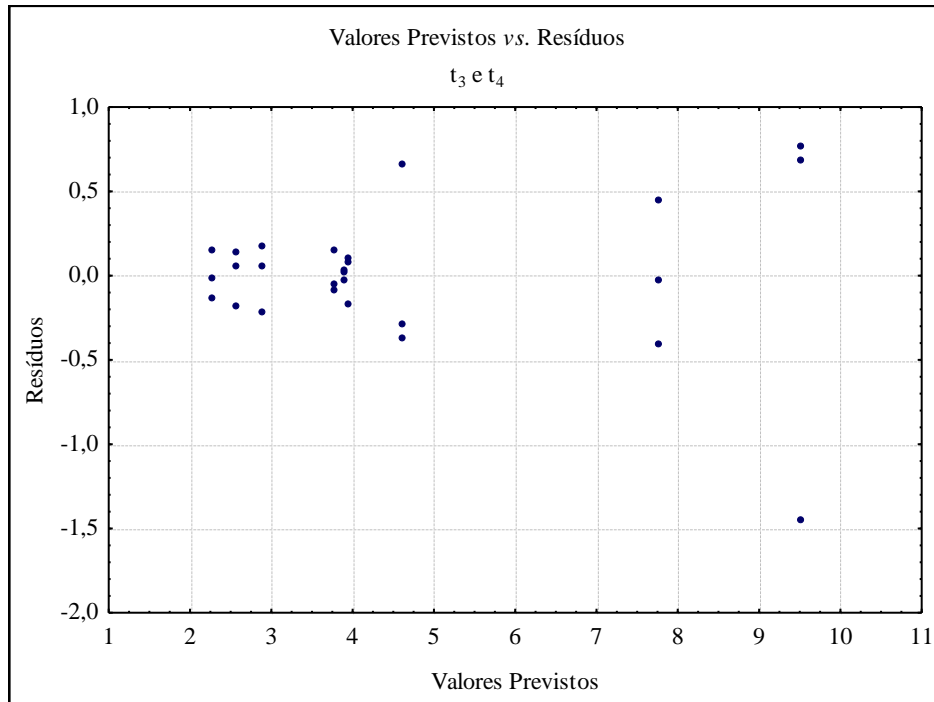


Figura I.37: Valores Previstos vs. Resíduos -  $t_3$  e  $t_4$

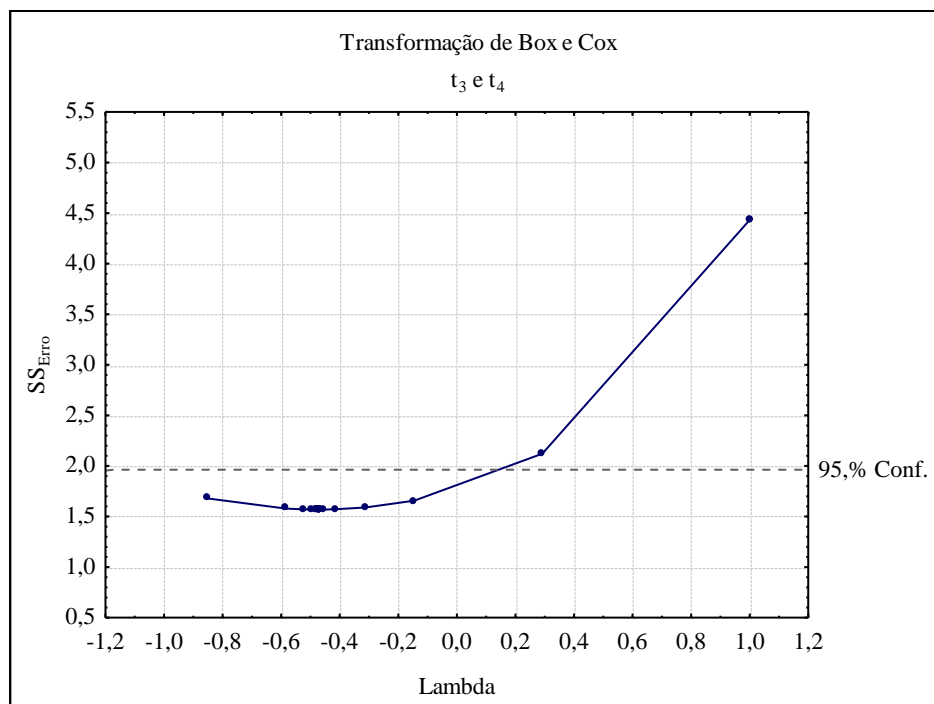


Figura I.38: Valor de Lambda -  $t_3$  e  $t_4$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	12,57	1	12,57	144,3
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	53,37	1	53,37	612,3
<i>%TEA(L)</i>	1,854	1	1,854	21,27
<i>%TEA(Q)</i>	1,623	1	1,623	18,62
<i>Temperatura(L)</i>	0,5036	1	0,5036	5,777
<i>Temperatura(Q)</i>	4,010	1	4,010	46,01
<i>Fluxo(L)</i>	9,507	1	9,507	109,1
<i>Fluxo(Q)</i>	1,177	1	1,177	13,51
Erro	1,569	18	0,08716	
Total	86,19	26		

Tabela I.46: ANOVA Condensada DOE Clássico - Dados Transformados  $t_3$  e  $t_4$

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	<b>9,890</b>	7,566	7,620	7,186
2	6,072	<b>8,407</b>	<b>8,605</b>	8,355
3	8,218	8,208	7,955	<b>8,639</b>

Tabela I.47: Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico Dados Transformados  $t_3$  e  $t_4$

### I.6.3 Picos $t_4$ e $t_5$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	0,7418	1	0,7418	429,2
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	1,335	1	1,335	772,2
<i>%TEA(L)</i>	0,4481	1	0,4481	259,3
<i>%TEA(Q)</i>	0,1478	1	0,1478	85,49
<i>Temperatura(L)</i>	0,4926	1	0,4926	285,0
<i>Temperatura(Q)</i>	0,1027	1	0,1027	59,40
<i>Fluxo(L)</i>	0,0007429	1	0,0007429	0,4298
<i>Fluxo(Q)</i>	0,01496	1	0,01496	8,658
Erro	0,03111	18	0,001728	
Total	3,314	26		

Tabela I.48: ANOVA DOE Clássico -  $t_4$  e  $t_5$

- Verificação da Normalidade

Os pontos estão dispostos em torno da recta pelo que não aparenta existir uma violação do pressuposto da normalidade. Também não parece existir *outliers*, uma vez que os valores esperados normalizados são inferiores a 2.

- Independência

O gráfico dos resíduos pela ordem das experiências, não aparenta ter qualquer tendência.

- Homogeneidade da variância

Verifica-se que o valor dos resíduos aumenta com o aumentar do valor previsto, ou seja, que a variância não é constante. Aplicou-se a transformação de Box e Cox.

- Transformação de Box e Cox

A transformação de Box Cox revelou que a variância não é constante, como foi previsto na figura I.41, uma vez que a unidade ( $\lambda = 1$ ), não se encontra dentro do intervalo de confiança.

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente</i> (L)	0,7418	1	0,7418	442,5
<i>Proporção Solvente</i> (Q)	1,335	1	1,335	796,1
%TEA(L)	0,4481	1	0,4481	267,3
%TEA(Q)	0,1478	1	0,1478	88,13
<i>Temperatura</i> (L)	0,4926	1	0,4926	293,8
<i>Temperatura</i> (Q)	0,1027	1	0,1027	61,24
<i>Fluxo</i> (Q)	0,01496	1	0,01496	8,926
Erro	0,03185	19	0,001677	
Total	3,314	26		

Tabela I.49: ANOVA Condensada DOE Clássico -  $t_4$  e  $t_5$

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	%TEA	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	<b>0,8029</b>	<b>0,5481</b>	<b>0,5645</b>	0,4196
2	0,1282	0,5473	0,5298	<b>0,4759</b>
3	0,3969	0,2325	0,2336	0,4324

Tabela I.50: Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico  $t_4$  e  $t_5$

Repetiu-se a análise de variância para os dados transformados.

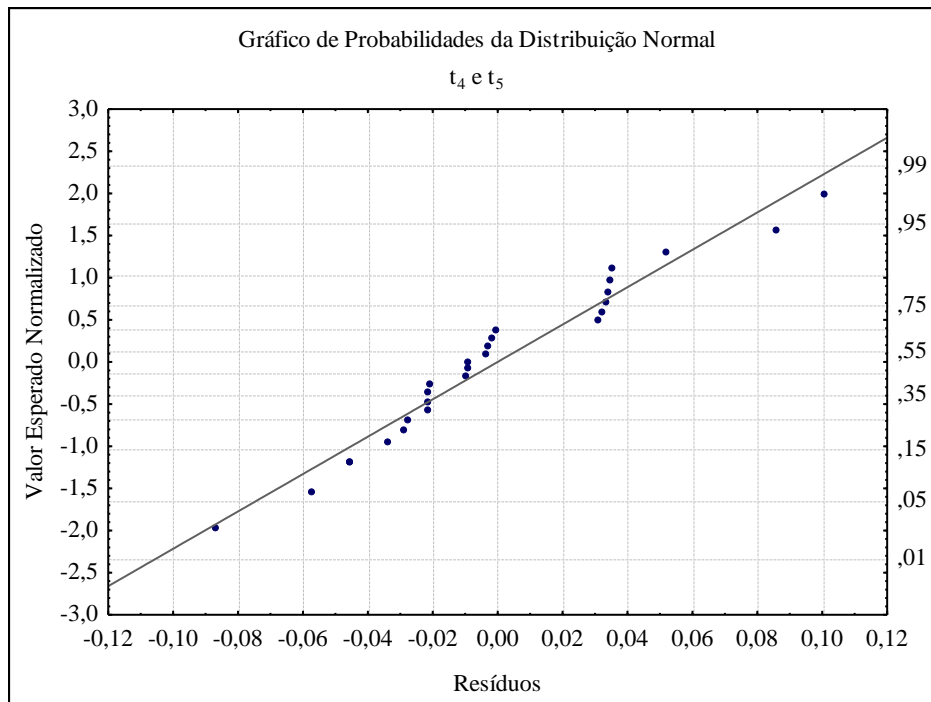


Figura I.39: Gráfico de Probabilidades da Distribuição Normal -  $t_4$  e  $t_5$

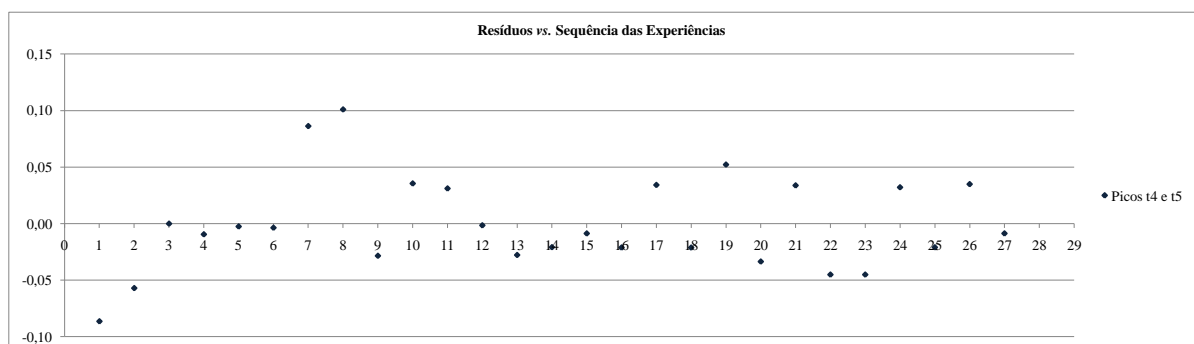


Figura I.40: Resíduos vs. Sequência das Experiências -  $t_4$  e  $t_5$

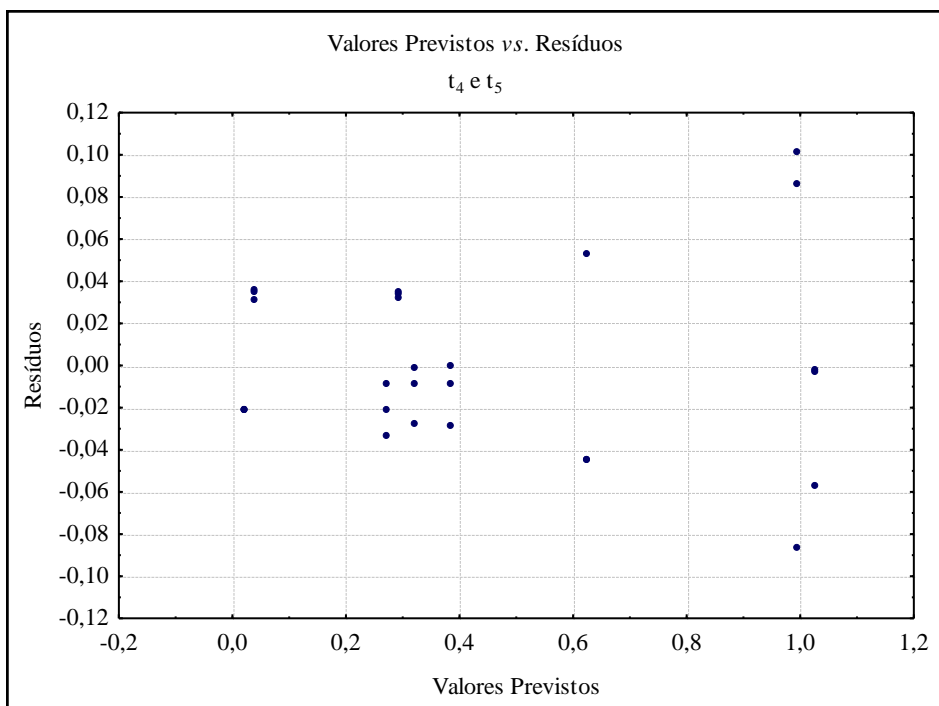


Figura I.41: Valores Previstos vs. Resíduos -  $t_4$  e  $t_5$

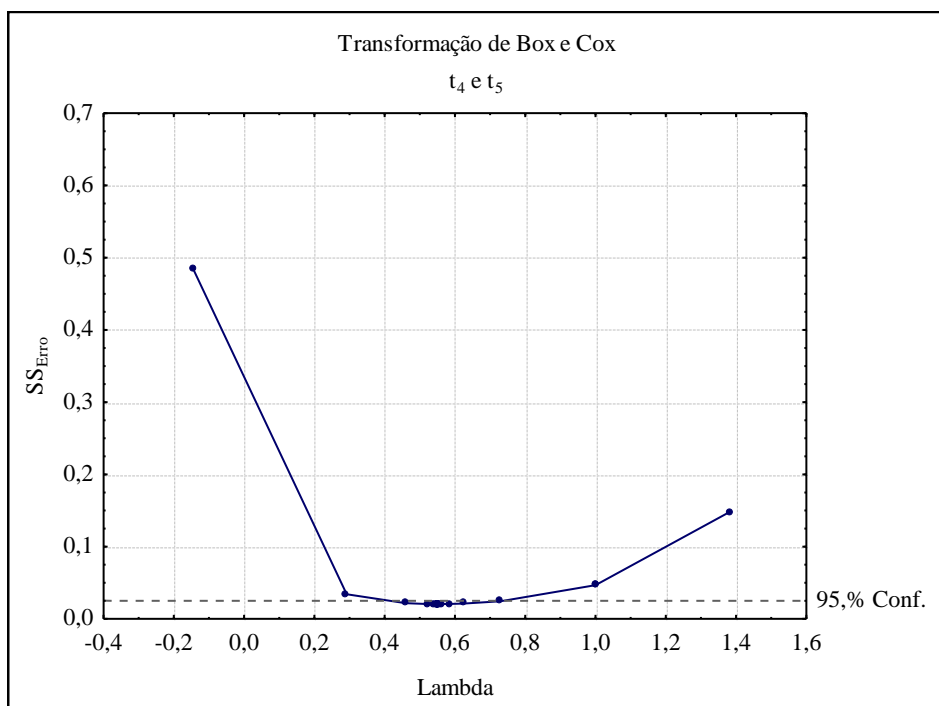


Figura I.42: Valor de Lambda -  $t_4$  e  $t_5$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	0,2545	1	0,2545	556,9
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	0,9723	1	0,9723	2128
<i>%TEA(L)</i>	0,2273	1	0,2273	497,4
<i>%TEA(Q)</i>	0,007007	1	0,007007	15,33
<i>Temperatura(L)</i>	0,2763	1	0,2763	604,7
<i>Temperatura(Q)</i>	0,09313	1	0,09313	203,8
<i>Fluxo(L)</i>	0,05358	1	0,05358	117,3
<i>Fluxo(Q)</i>	0,006165	1	0,006165	13,49
Erro	0,008225	18	0,0004569	
Total	1,898	26		

Tabela I.51: ANOVA Condensada DOE Clássico - Dados Transformados  $t_4$  e  $t_5$

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	<b>-0,1148</b>	<b>-0,2669</b>	-0,2855	-0,4331
2	-0,6363	-0,3451	<b>-0,2848</b>	-0,3465
3	-0,3526	-0,4916	-0,5333	<b>-0,3240</b>

Tabela I.52: Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico Dados Transformados  $t_4$  e  $t_5$

#### I.6.4 Picos $t_5$ e $t_6$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	69,89	1	69,89	1420
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	21,17	1	21,17	430,2
<i>%TEA(L)</i>	54,32	1	54,32	1104
<i>%TEA(Q)</i>	18,10	1	18,10	367,8
<i>Temperatura(L)</i>	58,14	1	58,14	1181
<i>Temperatura(Q)</i>	16,74	1	16,74	340,1
<i>Fluxo(L)</i>	59,09	1	59,09	1200
<i>Fluxo(Q)</i>	16,94	1	16,94	344,3
Erro	0,8859	18	0,04922	
Total	315,3	26		

Tabela I.53: ANOVA Condensada DOE Clássico -  $t_5$  e  $t_6$

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	<b>4,005</b>	<b>3,724</b>	<b>3,762</b>	<b>3,780</b>
2	0,1558	0,2502	0,2946	0,2878
3	0,06376	0,2499	0,1677	0,1565

Tabela I.54: Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico  $t_5$  e  $t_6$

- Verificação da Normalidade

Os pontos não estão dispostos em torno da recta pelo que aparenta existir uma violação do pressuposto da normalidade. Não parece existir *outliers*, uma vez que os valores esperados normalizados são inferiores a 2.

- Independência

O gráfico dos resíduos pela ordem das experiências, não aparenta qualquer tendência, apesar de os pontos estarem muito próximos do eixo horizontal. Os resíduos tinham valores muito pequenos, quando comparados com os três pontos que estão mais afastados dos eixos.



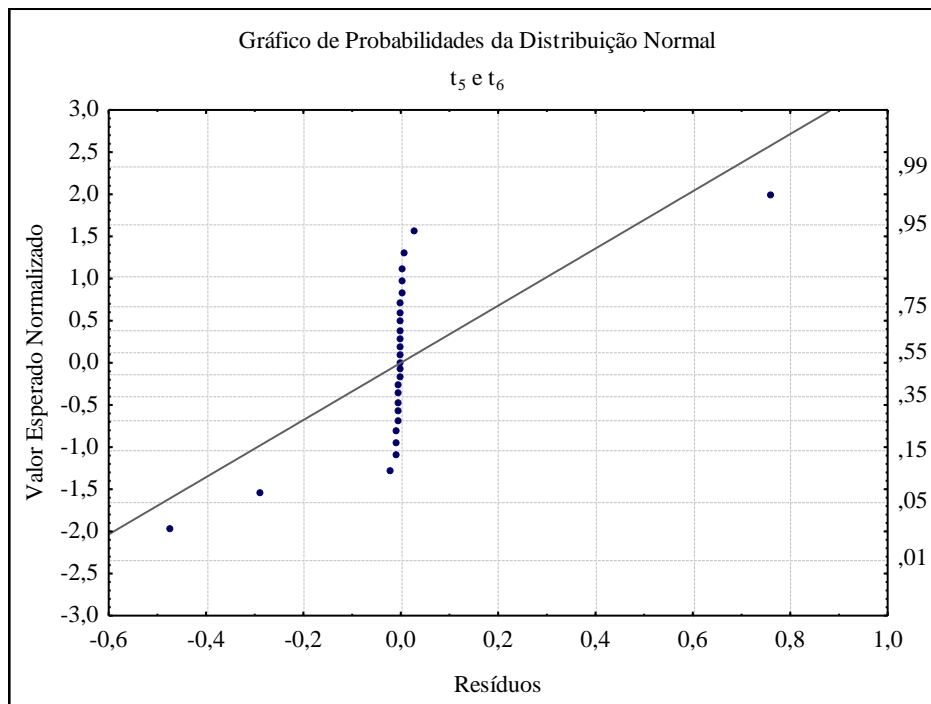


Figura I.43: Gráfico de Probabilidades da Distribuição Normal -  $t_5$  e  $t_6$

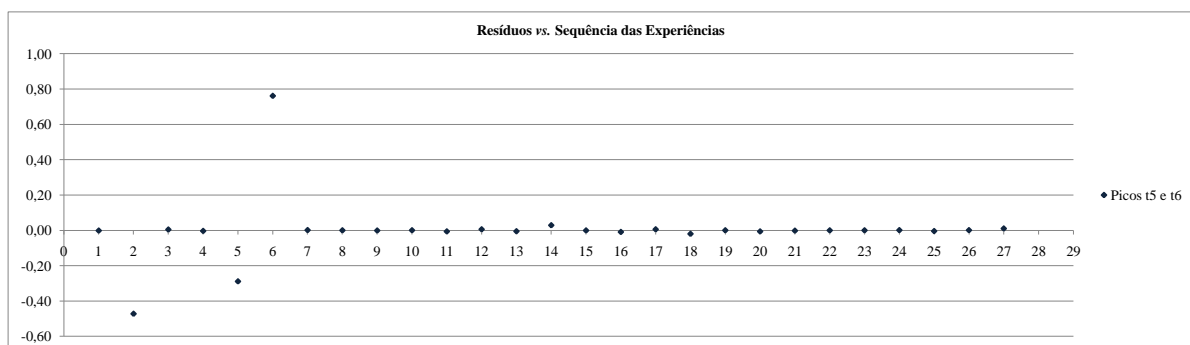


Figura I.44: Resíduos vs. Sequência das Experiências -  $t_5$  e  $t_6$

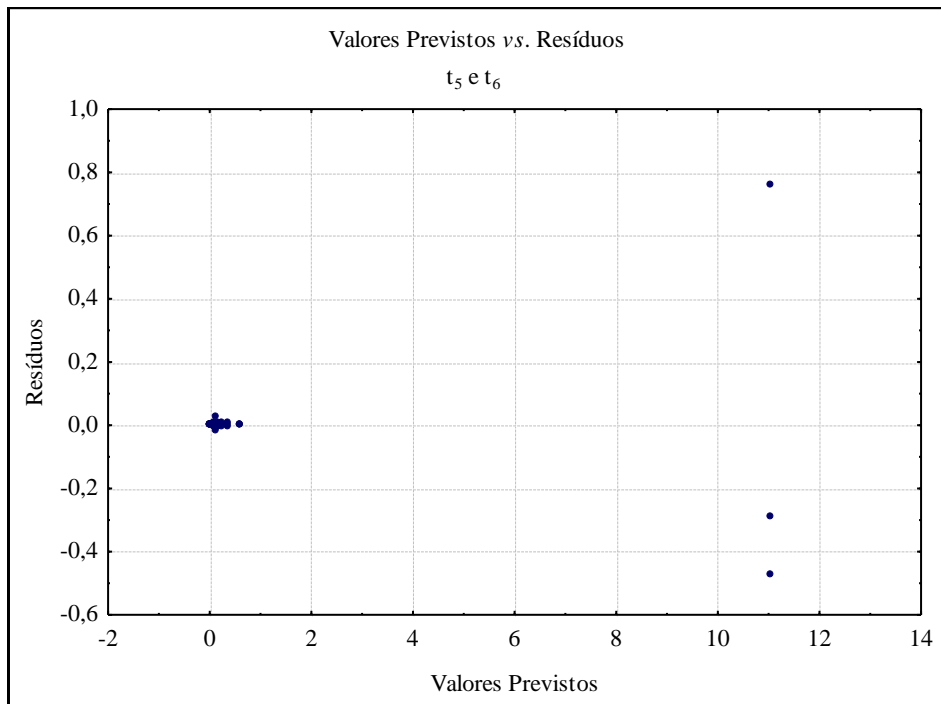
- Homogeneidade da variância

Verifica-se que o valor dos resíduos aumenta com o aumentar do valor previsto, ou seja, que a variância não é constante. Aplicou-se a transformação de Box e Cox.

- Transformação de Box e Cox

A transformação de Box Cox revelou que a variância não é constante, como foi previsto na figura I.45, uma vez que a unidade ( $\lambda = 1$ ), não se encontra dentro do intervalo de confiança.

Repetiu-se a análise de variância para os dados transformados.



Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente</i> (L)	2,206	1	2,206	11493
<i>Proporção Solvente</i> (Q)	0,04891	1	0,04891	254,8
%TEA(L)	0,02944	1	0,02944	153,4
%TEA(Q)	0,2429	1	0,2429	1266
<i>Temperatura</i> (L)	0,2541	1	0,2541	1324
<i>Temperatura</i> (Q)	0,003423	1	0,003423	17,83
<i>Fluxo</i> (L)	0,7782	1	0,7782	4054
<i>Fluxo</i> (Q)	0,04300	1	0,04300	224,0
Erro	0,003455	18	0,0001920	
Total	3,610	26		

Tabela I.55: ANOVA Condensada DOE Clássico - Dados Transformados  $t_5$  e  $t_6$

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	%TEA	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	<b>0,07708</b>	<b>-0,1956</b>	<b>-0,1922</b>	<b>-0,06696</b>
2	-0,3633	-0,4373	-0,2872	-0,3595
3	-0,6231	-0,2765	-0,4299	-0,4828

Tabela I.56: Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico Dados Transformados  $t_5$  e  $t_6$

### I.6.5 Picos $t_6$ e $t_7$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	3,009	1	3,009	403,7
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	7,244	1	7,244	972,0
<i>%TEA(L)</i>	0,08305	1	0,08305	11,14
<i>%TEA(Q)</i>	1,906	1	1,906	255,8
<i>Temperatura(L)</i>	0,1404	1	0,1404	18,84
<i>Temperatura(Q)</i>	1,035	1	1,035	138,9
<i>Fluxo(L)</i>	0,002576	1	0,002576	0,3456
<i>Fluxo(Q)</i>	1,075	1	1,075	144,2
Erro	0,1341	18	0,007452	
Total	14,63	26		

Tabela I.57: ANOVA DOE Clássico -  $t_6$  e  $t_7$

- Verificação da Normalidade

Os pontos estão dispostos em torno da recta pelo que não aparenta existir uma violação do pressuposto da normalidade. Não parece existir *outliers*, uma vez que os valores esperados normalizados são inferiores a 2.

- Independência

O gráfico dos resíduos pela ordem das experiências, não aparenta qualquer tendência.

- Homogeneidade da variância

O comportamento dos resíduos não aparenta alterar-se com o aumento ou diminuição do valor previsto, pelo que a variância aparenta ser constante. Confirmou-se o resultado, com a aplicação da transformação de Box e Cox.

- Transformação de Box e Cox

A transformação de Box Cox revelou que a variância não é constante, uma vez que a unidade ( $\lambda = 1$ ), não se encontra dentro do intervalo de confiança.

Repetiu-se a análise de variância para os dados transformados.

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	3,009	1	3,009	418,1
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	7,244	1	7,244	1007
<i>%TEA(L)</i>	0,08305	1	0,08305	11,54
<i>%TEA(Q)</i>	1,906	1	1,906	264,9
<i>Temperatura(L)</i>	0,1404	1	0,1404	19,52
<i>Temperatura(Q)</i>	1,035	1	1,035	143,9
<i>Fluxo(Q)</i>	1,075	1	1,075	149,4
Erro	0,1367	19	0,007196	
Total	14,63	26		

Tabela I.58: ANOVA Condensada DOE Clássico -  $t_6$  e  $t_7$

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	<b>2,589</b>	1,558	1,764	1,661
2	1,082	<b>2,190</b>	<b>2,091</b>	<b>2,096</b>
3	1,772	1,694	1,588	1,685

Tabela I.59: Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico  $t_6$  e  $t_7$

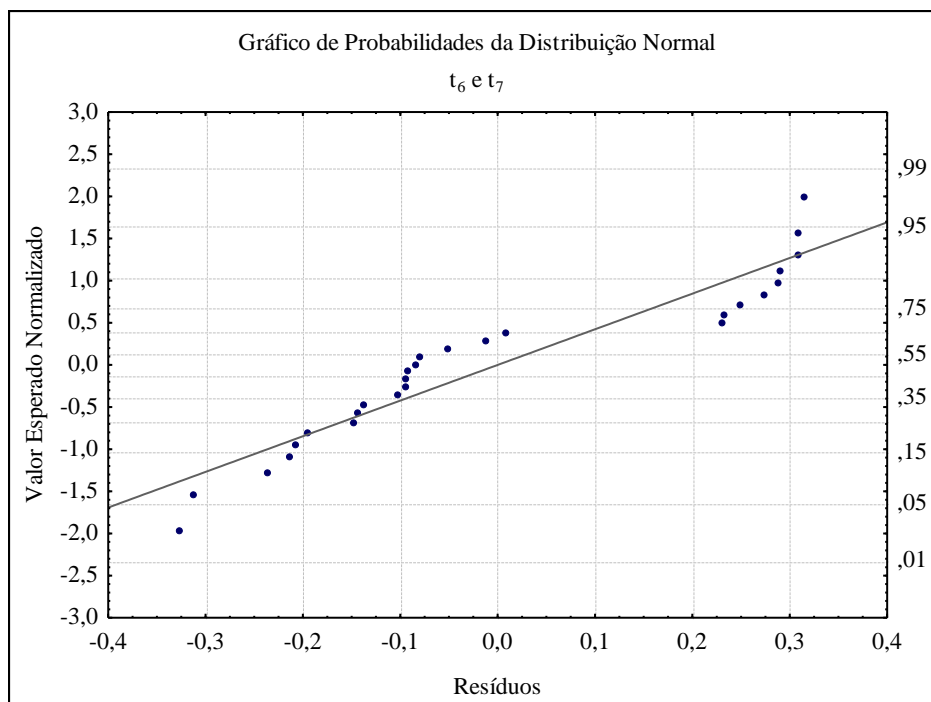


Figura I.47: Gráfico de Probabilidades da Distribuição Normal -  $t_6$  e  $t_7$

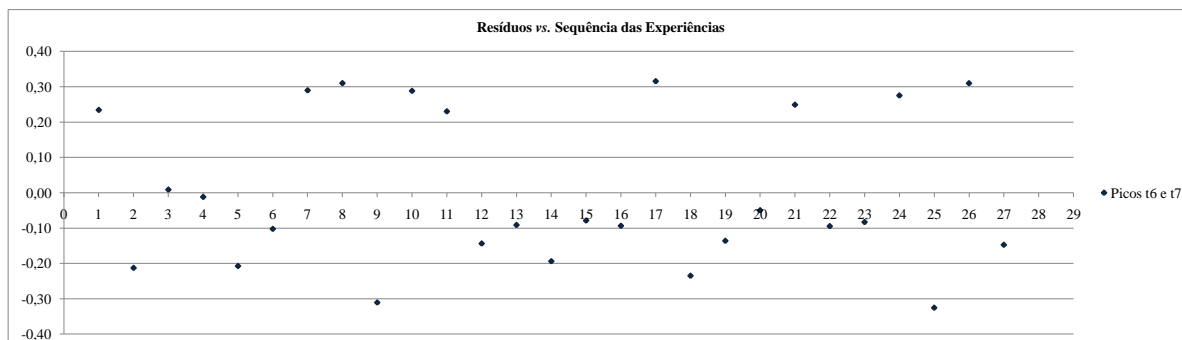


Figura I.48: Resíduos vs. Sequência das Experiências -  $t_6$  e  $t_7$

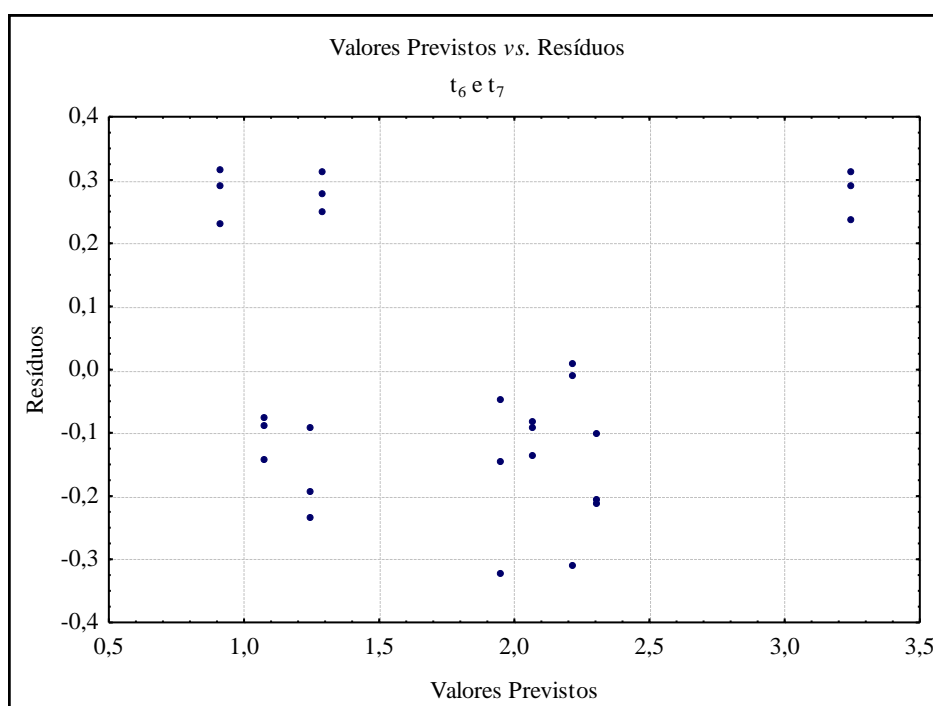


Figura I.49: Valores Previstos vs. Resíduos -  $t_6$  e  $t_7$

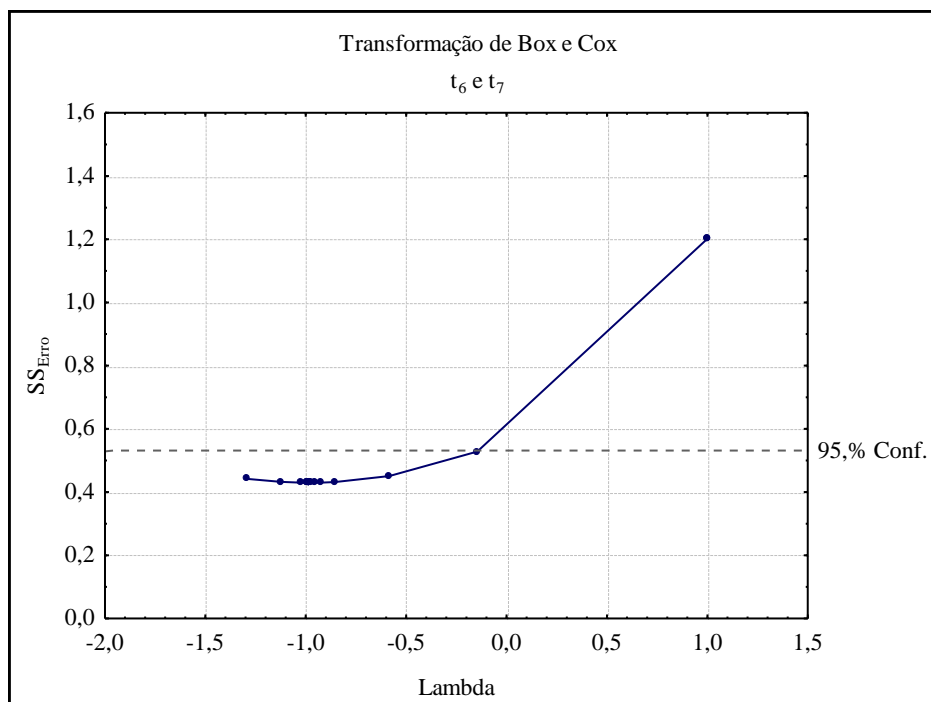


Figura I.50: Valor de Lambda -  $t_6$  e  $t_7$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	0,9376	1	0,9376	102,2
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	9,377	1	9,377	1023
<i>%TEA(L)</i>	0,2570	1	0,2570	28,02
<i>%TEA(Q)</i>	0,4368	1	0,4368	47,63
<i>Temperatura(L)</i>	0,2049	1	0,2049	22,35
<i>Temperatura(Q)</i>	0,01614	1	0,01614	1,760
<i>Fluxo(L)</i>	0,008018	1	0,008018	0,874
<i>Fluxo(Q)</i>	0,2838	1	0,2838	30,95
Erro	0,1651	18	0,009170	
Total	11,69	26		

Tabela I.60: ANOVA DOE Clássico - Dados Transformados  $t_6$  e  $t_7$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	0,9376	1	0,9376	99,10
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	9,377	1	9,377	991,1
<i>%TEA(L)</i>	0,2570	1	0,2570	27,16
<i>%TEA(Q)</i>	0,4368	1	0,4368	46,17
<i>Temperatura(L)</i>	0,2049	1	0,2049	21,66
<i>Fluxo(Q)</i>	0,2838	1	0,2838	30,00
Erro	0,1892	20	0,009461	
Total	11,69	26		

Tabela I.61: ANOVA Condensada DOE Clássico - Dados Transformados  $t_6$  e  $t_7$

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	<b>1,669</b>	0,8144	<b>1,113</b>	0,9725
2	0,1904	<b>1,204</b>	1,058	<b>1,169</b>
3	1,212	1,053	0,8999	0,9302

Tabela I.62: Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico Dados Transformados  $t_6$  e  $t_7$



### I.6.6 Picos $t_7$ e $t_8$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
(1) <i>Proporção Solvente</i> (L)	107,7	1	107,7	1415
<i>Proporção Solvente</i> (Q)	0,5613	1	0,5613	7,375
%TEA(L)	1,089	1	1,089	14,31
%TEA(Q)	0,003683	1	0,003683	0,04839
<i>Temperatura</i> (L)	2,175	1	2,175	28,57
<i>Temperatura</i> (Q)	0,1228	1	0,1228	1,614
<i>Fluxo</i> (L)	1,807	1	1,807	23,73
<i>Fluxo</i> (Q)	0,2798	1	0,2798	3,675
Erro	1,370	18	0,07612	
Total	115,1	26		

Tabela I.63: ANOVA DOE Clássico -  $t_7$  e  $t_8$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente</i> (L)	107,7	1	107,7	1273
<i>Proporção Solvente</i> (Q)	0,5613	1	0,5613	6,636
%TEA(L)	1,089	1	1,089	12,88
<i>Temperatura</i> (L)	2,175	1	2,175	25,71
<i>Fluxo</i> (L)	1,807	1	1,807	21,36
Erro	1,776	21	0,0846	
Total	115,1	26		

Tabela I.64: ANOVA Condensada DOE Clássico -  $t_7$  e  $t_8$

- Verificação da Normalidade

Os pontos estão dispostos em torno da recta pelo que não aparenta existir uma violação do pressuposto da normalidade. Não parece existir *outliers*, uma vez que os valores esperados normalizados são inferiores a 2.

- Independência

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	1,354	<b>4,156</b>	<b>4,201</b>	3,657
2	4,105	3,885	3,997	3,758
3	<b>6,245</b>	3,664	3,506	<b>4,290</b>

Tabela I.65: Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico  $t_7$  e  $t_8$

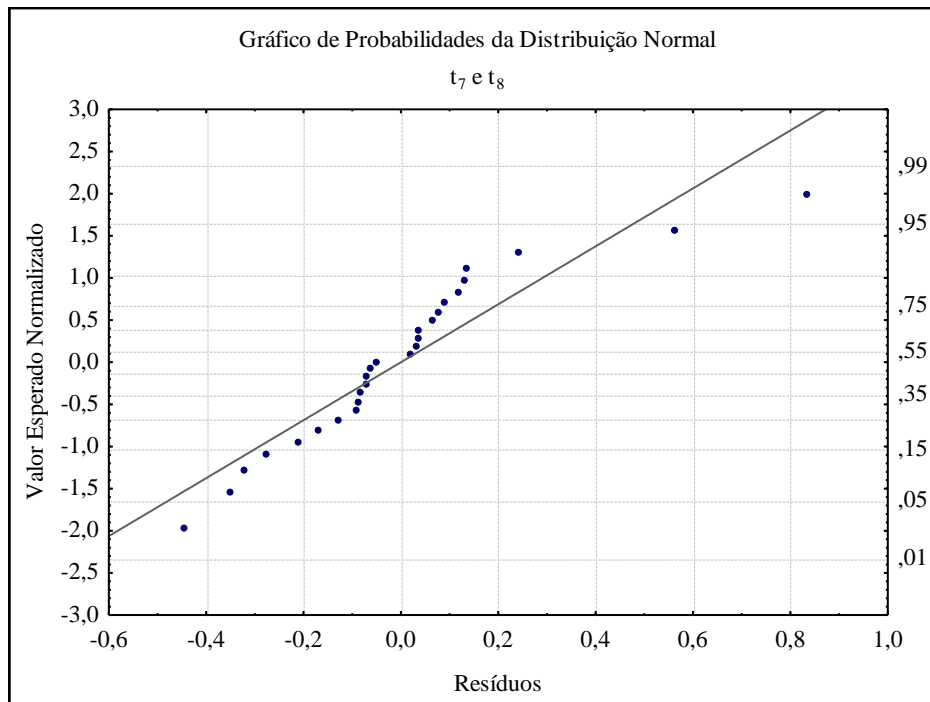


Figura I.51: Gráfico de Probabilidades da Distribuição Normal -  $t_7$  e  $t_8$

O gráfico dos resíduos pela ordem das experiências, não aparenta qualquer tendência.

- Homogeneidade da variância

O comportamento dos resíduos não aparenta alterar-se com o aumento ou diminuição do valor previsto, pelo que a variância aparenta ser constante. Confirmou-se o resultado, com a aplicação da transformação de Box e Cox.

- Transformação de Box e Cox

A transformação de Box Cox revelou que a variância não é constante, uma vez que a unidade ( $\lambda = 1$ ), não se encontra dentro do intervalo de confiança.

Repetiu-se a análise de variância para os dados transformados.

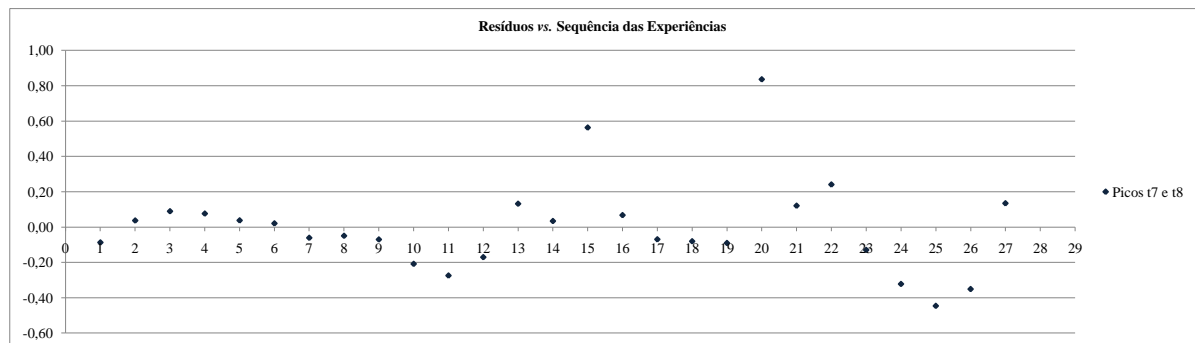


Figura I.52: Resíduos vs. Sequência das Experiências -  $t_7$  e  $t_8$

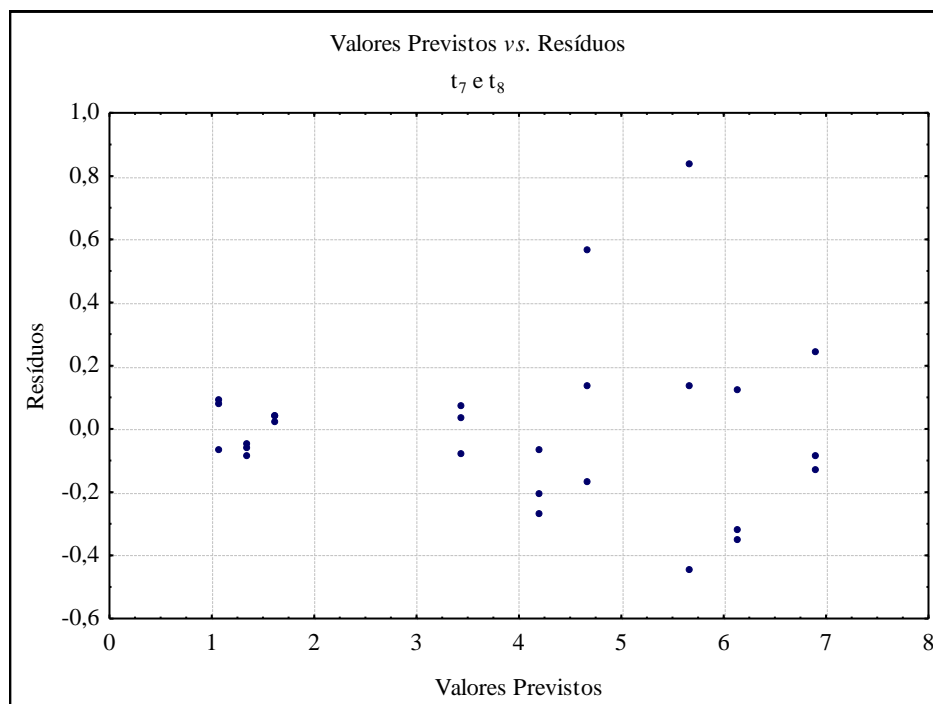


Figura I.53: Valores Previstos vs. Resíduos -  $t_7$  e  $t_8$

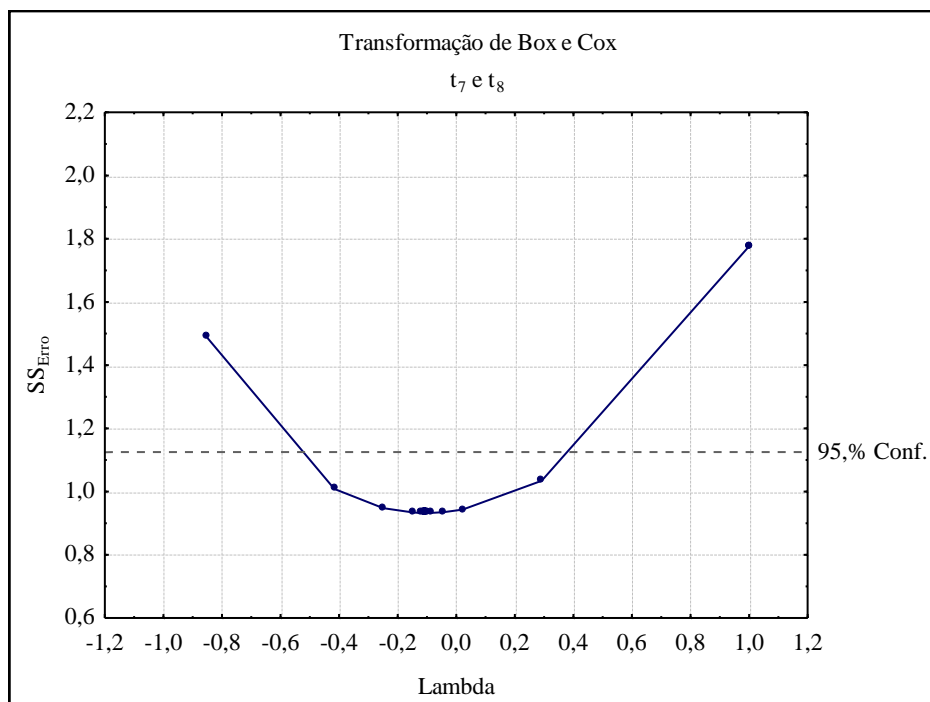


Figura I.54: Valor de Lambda -  $t_7$  e  $t_8$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	114,4	1	114,4	3504
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	8,731	1	8,731	267,5
<i>%TEA(L)</i>	2,158	1	2,158	66,11
<i>%TEA(Q)</i>	0,1484	1	0,1484	4,545
<i>Temperatura(L)</i>	2,830	1	2,830	86,68
<i>Temperatura(Q)</i>	0,08455	1	0,08455	2,590
<i>Fluxo(L)</i>	0,009443	1	0,009443	0,2893
<i>Fluxo(Q)</i>	0,1119	1	0,1119	3,427
Erro	0,5876	18	0,03264	
Total	129,0	26		

Tabela I.66: ANOVA DOE Clássico - Dados Transformados  $t_7$  e  $t_8$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	114,4	1	114,4	2672
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	8,731	1	8,731	203,9
<i>%TEA(L)</i>	2,158	1	2,158	50,42
<i>Temperatura(L)</i>	2,830	1	2,830	66,10
Erro	0,9418	22	0,04281	
Total	129,0	26		

Tabela I.67: ANOVA Condensada DOE Clássico - Dados Transformados  $t_7$  e  $t_8$

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	1,029	<b>4,351</b>	<b>4,309</b>	3,975
2	4,756	3,847	4,031	3,861
3	<b>6,071</b>	3,658	3,516	<b>4,021</b>

Tabela I.68: Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico Dados Transformados  $t_7$  e  $t_8$

### I.6.7 Picos $t_8$ e $t_9$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	464,0	1	464,0	973,0
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	8,594	1	8,594	18,02
<i>%TEA(L)</i>	0,8185	1	0,8185	1,716
<i>%TEA(Q)</i>	48,60	1	48,60	101,9
<i>Temperatura(L)</i>	19,02	1	19,02	39,88
<i>Temperatura(Q)</i>	35,58	1	35,58	74,60
<i>Fluxo(L)</i>	74,03	1	74,03	155,2
<i>Fluxo(Q)</i>	4,631	1	4,631	9,711
Erro	8,584	18	0,4769	
Total	663,9	26		

Tabela I.69: ANOVA DOE Clássico -  $t_8$  e  $t_9$

- Verificação da Normalidade

Os pontos estão dispostos em torno da recta pelo que não aparenta existir uma violação do pressuposto da normalidade. Não parece existir *outliers*, uma vez que os valores esperados normalizados são inferiores a 2.

- Independência

O gráfico dos resíduos pela ordem das experiências, não aparenta qualquer tendência.

- Homogeneidade da variância

O comportamento dos resíduos não aparenta alterar-se com o aumento ou diminuição do valor previsto, pelo que a variância aparenta ser constante. Confirmou-se o resultado, com a aplicação da transformação de Box e Cox.

- Transformação de Box e Cox

A transformação de Box Cox revelou que a variância é constante, uma vez que a unidade ( $\lambda = 1$ ), se encontra dentro do intervalo de confiança.

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	464,0	1	464,0	937,7
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	8,594	1	8,594	17,37
<i>%TEA(Q)</i>	48,60	1	48,60	98,20
<i>Temperatura(L)</i>	19,02	1	19,02	38,43
<i>Temperatura(Q)</i>	35,58	1	35,58	71,89
<i>Fluxo(L)</i>	74,03	1	74,03	149,6
<i>Fluxo(Q)</i>	4,631	1	4,631	9,358
Erro	9,403	19	0,4949	
Total	663,9	26		

Tabela I.70: ANOVA Condensada DOE Clássico -  $t_8$  e  $t_9$

Nível	<i>Proporção Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>
1	5,989	9,506	8,828	8,933
2	9,870	<b>12,57</b>	<b>12,29</b>	10,08
3	<b>16,14</b>	9,932	10,88	<b>12,99</b>

Tabela I.71: Melhores Níveis dos Factores - DOE Clássico  $t_8$  e  $t_9$

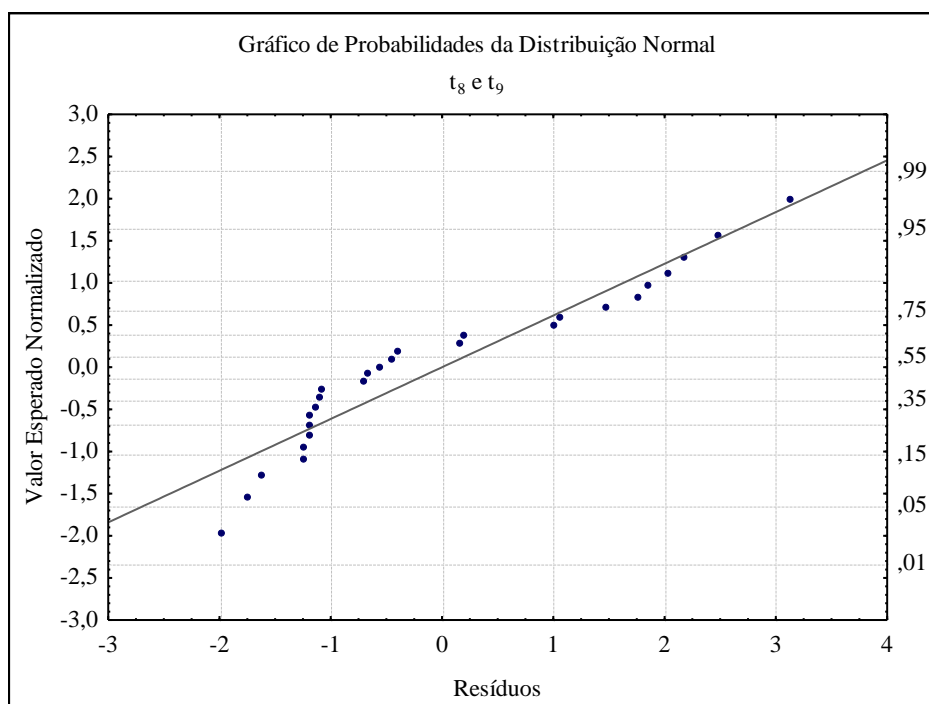


Figura I.55: Gráfico de Probabilidades da Distribuição Normal -  $t_8$  e  $t_9$

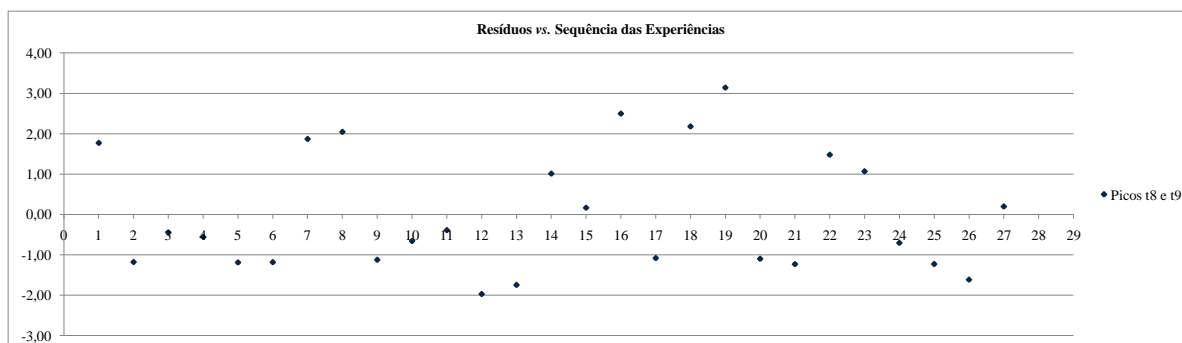


Figura I.56: Resíduos vs. Sequência das Experiências -  $t_8$  e  $t_9$

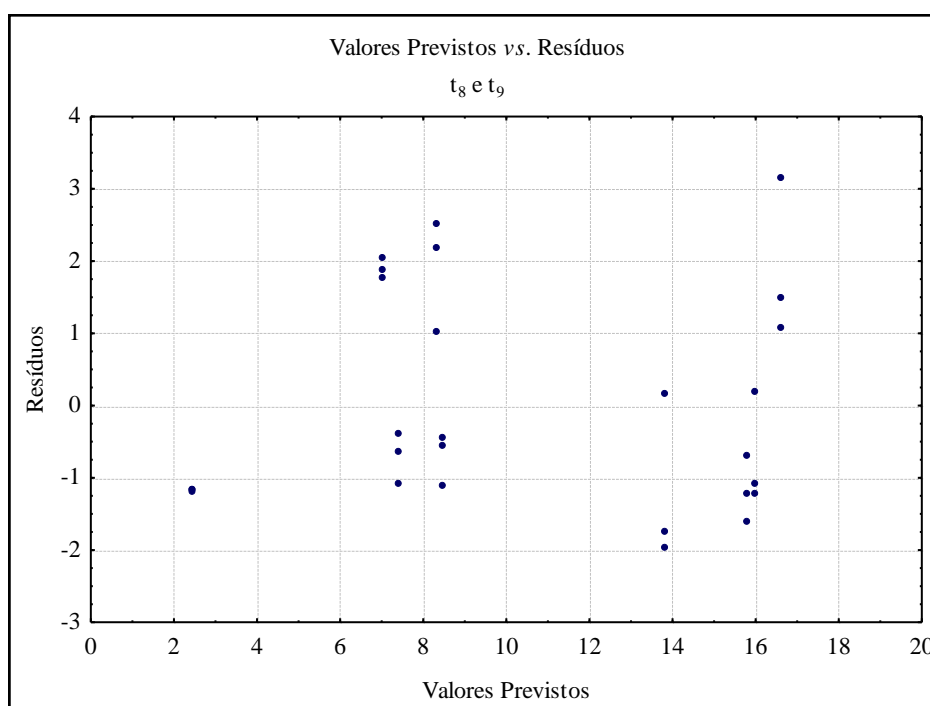


Figura I.57: Valores Previstos vs. Resíduos -  $t_8$  e  $t_9$



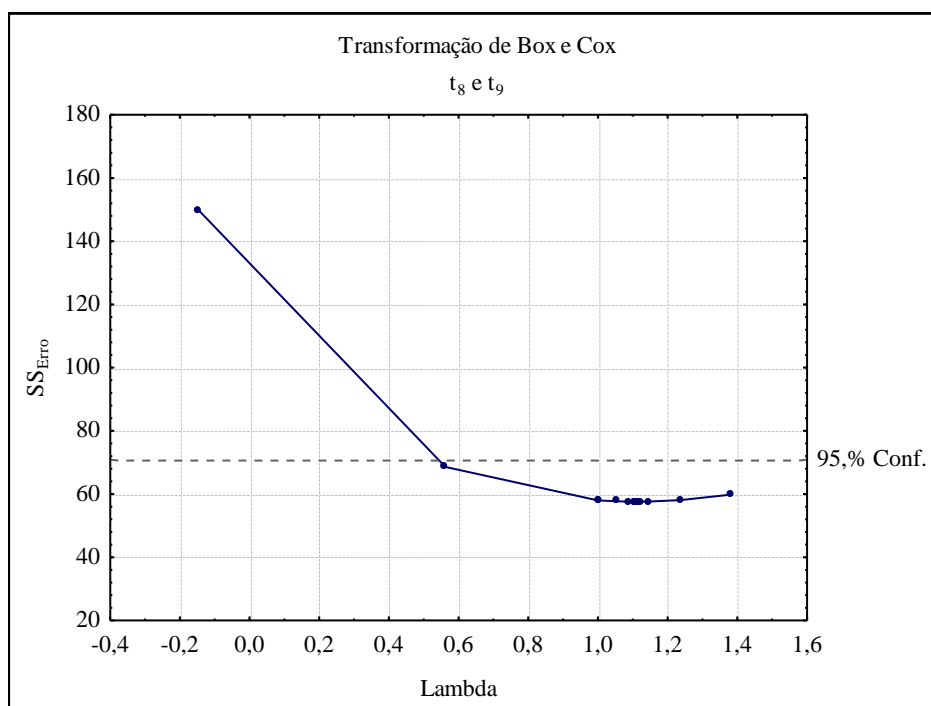


Figura I.58: Valor de Lambda -  $t_8$  e  $t_9$

# I.7 Análise de Variância - Dados Transformados

## I.7.1 Picos $t_2$ e $t_3$

Experiências	Prop.Solvente	%TEA	Temperatura	Fluxo	$y_1$	$y_2$	$y_3$	S/N
1	1	1	1	1	0,2239	0,2246	0,2165	-13,09
2	1	2	2	2	-0,2795	-0,2939	-0,2980	-10,75
3	1	3	3	3	-0,5335	-0,5604	-0,5428	-5,269
4	2	1	2	3	-0,3514	-0,3748	-0,3648	-8,795
5	2	2	3	1	-0,2024	-0,2151	-0,2161	-13,52
6	2	3	1	2	-0,2734	-0,2849	-0,2768	-11,11
7	3	1	3	2	-0,3720	-0,3740	-0,3700	-8,589
8	3	2	1	3	-0,9938	-0,9910	-0,9984	-0,04864
9	3	3	2	1	-0,2150	-0,2268	-0,2322	-12,98

Tabela I.72: Razão Sinal-Ruído - Dados Transformados  $t_2$  e  $t_3$

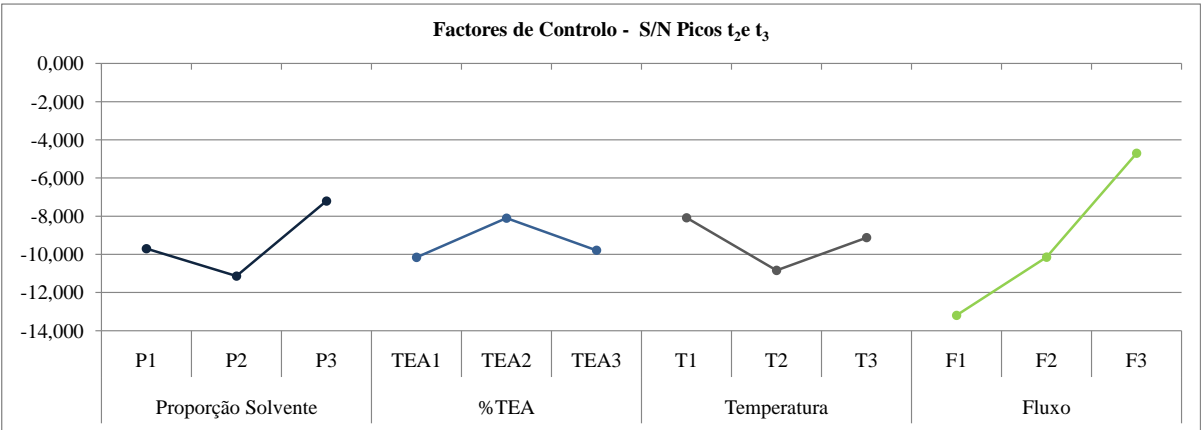


Figura I.59: Factores de Controlo sobre a Resolução - Dados Transformados  $t_2$  e  $t_3$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	16,12	1	16,12	
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	17,44	1	17,44	
<i>%TEA(L)</i>	0,6979	1	0,6979	
<i>%TEA(Q)</i>	12,59	1	12,59	
<i>Temperatura(L)</i>	2,120	1	2,120	
<i>Temperatura(Q)</i>	12,06	1	12,06	
<i>Fluxo (L)</i>	142,7	1	142,7	
<i>Fluxo (Q)</i>	3,690	1	3,690	
Erro	-	-		
Total	207,4	8		

Tabela I.73: ANOVA Saturada Resolução - Dados Transformados  $t_2$  e  $t_3$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Fluxo(L)</i>	142,7	1	142,7	15,44	66,18%
Erro	64,71	7	9,244		
Total	207,4	8			

Tabela I.74: ANOVA Condensada Resolução - Dados Transformados  $t_2$  e  $t_3$

I.7.2 Picos  $t_3$  e  $t_4$

Experiências	Prop.Solvente	%TEA	Temperatura	Fluxo	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	S/N
1	1	1	1	1	4,941	4,913	4,648	13,68
2	1	2	2	2	9,192	8,027	9,233	18,85
3	1	3	3	3	8,115	7,592	7,832	17,88
4	2	1	2	3	3,848	3,339	3,694	11,14
5	2	2	3	1	4,169	2,638	2,436	9,09
6	2	3	1	2	3,341	2,880	3,236	9,92
7	3	1	3	2	4,575	4,617	4,837	13,39
8	3	2	1	3	5,160	6,088	5,237	14,73
9	3	3	2	1	4,819	4,755	4,806	13,61

Tabela I.75: Razão Sinal-Ruído - Dados Transformados  $t_3$  e  $t_4$

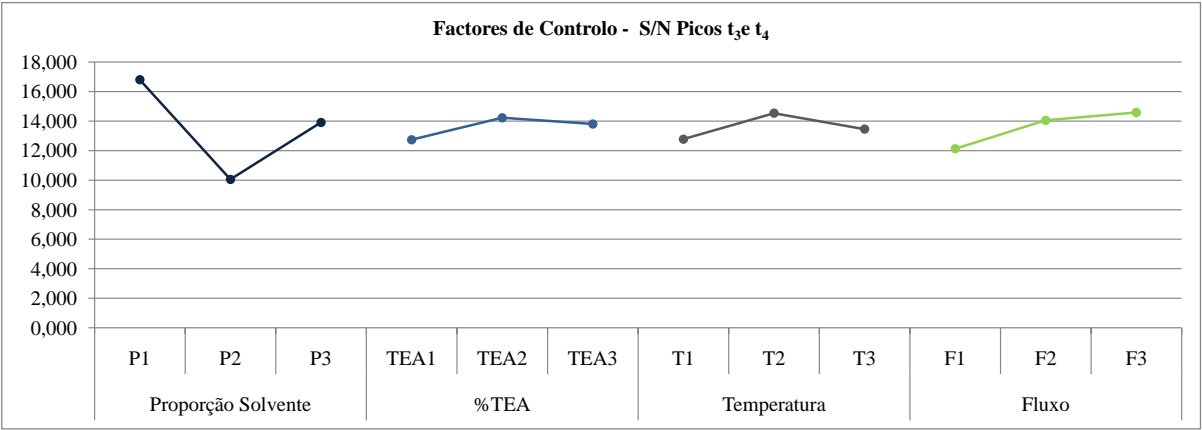


Figura I.60: Factores de Controlo sobre a Resolução - Dados Transformados  $t_3$  e  $t_4$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	3,543	1	3,543	
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	23,50	1	23,50	
<i>%TEA(L)</i>	0,4073	1	0,4073	
<i>%TEA(Q)</i>	0,2032	1	0,2032	
<i>Temperatura(L)</i>	0,04177	1	0,04177	
<i>Temperatura(Q)</i>	1,566	1	1,566	
<i>Fluxo(L)</i>	3,820	1	3,820	
<i>Fluxo(Q)</i>	0,3050	1	0,3050	
Erro	-	-	-	
Total	33,39	8		

Tabela I.76: ANOVA Saturada Resolução - Dados Transformados  $t_3$  e  $t_4$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	3,543	1	3,543	7,020	12,29%
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	23,50	1	23,50	46,57	62,47%
<i>Fluxo(L)</i>	3,820	1	3,820	7,568	8,29%
Erro	2,524	5	0,50475		
Total	33,39	8			

Tabela I.77: ANOVA Condensada Resolução - Dados Transformados  $t_3$  e  $t_4$

### I.7.3 Picos $t_4$ e $t_5$

Experiências	Prop.Solvente	%TEA	Temperatura	Fluxo	$y_1$	$y_2$	$y_3$	S/N
1	1	1	1	1	0,01207	0,01155	-0,01378	-38,16
2	1	2	2	2	0,04425	-0,04457	0,03753	-27,59
3	1	3	3	3	-0,3508	-0,3718	-0,3577	-8,879
4	2	1	2	3	-0,4051	-0,3994	-0,4205	-7,785
5	2	2	3	1	-0,8449	-0,8418	-0,8457	-1,472
6	2	3	1	2	-0,6554	-0,6601	-0,6533	-3,658
7	3	1	3	2	-0,3969	-0,3947	-0,3955	-8,053
8	3	2	1	3	-0,2225	-0,1657	-0,2225	-14,08
9	3	3	2	1	-0,4696	-0,4584	-0,4476	-6,777

Tabela I.78: Razão Sinal-Ruído - Dados Transformados  $t_4$  e  $t_5$

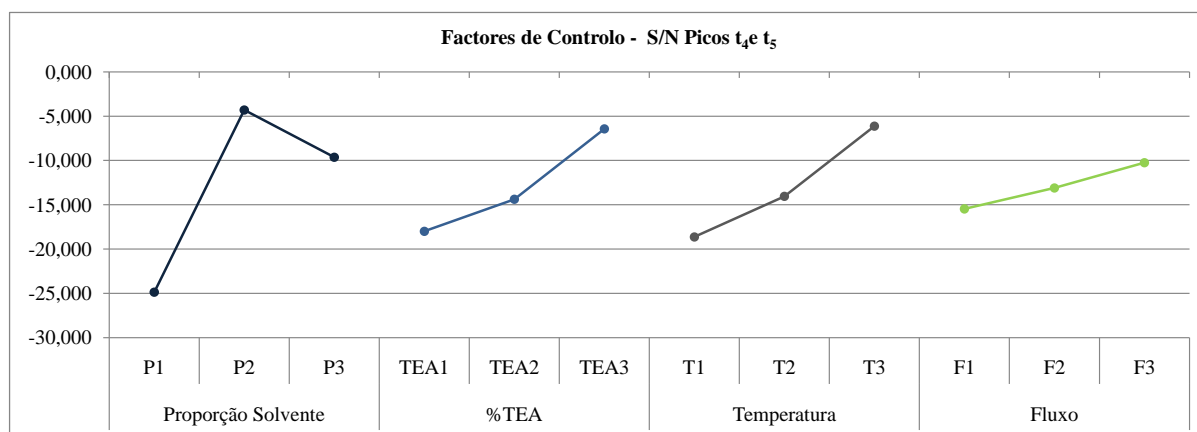


Figura I.61: Factores de Controlo sobre a Resolução - Dados Transformados  $t_4$  e  $t_5$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	349,4	1	349,4	
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	333,1	1	333,1	
<i>%TEA(L)</i>	200,0	1	200,0	
<i>%TEA(Q)</i>	8,795	1	8,795	
<i>Temperatura(L)</i>	231,6	1	231,6	
<i>Temperatura(Q)</i>	5,684	1	5,684	
<i>Fluxo(L)</i>	41,57	1	41,57	
<i>Fluxo(Q)</i>	0,1393	1	0,1393	
Erro	-	-	-	
Total	1170	8		

Tabela I.79: ANOVA Saturada Resolução - Dados Transformados  $t_4$  e  $t_5$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	349,4	1	349,4	24,87	28,47%
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	333,1	1	333,1	23,71	27,38%
<i>%TEA(L)</i>	200,0	1	200,0	14,23	15,88%
<i>Temperatura(L)</i>	231,6	1	231,6	16,48	18,76%
Erro	56,19	4	14,05		
Total	1170	8			

Tabela I.80: ANOVA Condensada Resolução - Dados Transformados  $t_4$  e  $t_5$

## I.7.4 Picos $t_5$ e $t_6$

Experiências	Prop.Solvente	%TEA	Temperatura	Fluxo	$y_1$	$y_2$	$y_3$	S/N
1	1	1	1	1	0,4700	0,4957	0,4671	-6,428
2	1	2	2	2	-0,09305	-0,09348	-0,07556	-21,30
3	1	3	3	3	-0,1929	-0,2217	-0,1970	-13,86
4	2	1	2	3	-0,4132	-0,3638	-0,4206	-8,032
5	2	2	3	1	-0,3911	-0,3421	-0,4074	-8,473
6	2	3	1	2	-0,2692	-0,2785	-0,2734	-11,26
7	3	1	3	2	-0,6969	-0,6984	-0,7236	-3,024
8	3	2	1	3	-0,8476	-0,8419	-0,8501	-1,447
9	3	3	2	1	-0,3427	-0,3403	-0,3248	-9,483

Tabela I.81: Razão Sinal-Ruído - Dados Transformados  $t_5$  e  $t_6$

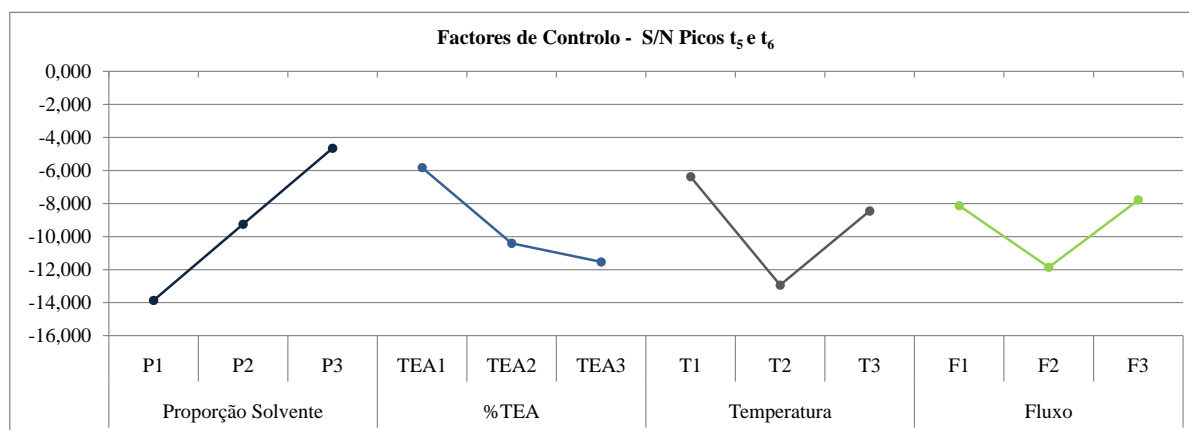


Figura I.62: Factores de Controlo sobre a Resolução - Dados Transformados  $t_5$  e  $t_6$



Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente</i> (L)	108,6	1	108,6	
<i>Proporção Solvente</i> (Q)	0,00009945	1	0,00009945	
%TEA(L)	53,76	1	53,76	
%TEA(Q)	5,525	1	5,525	
<i>Temperatura</i> (L)	8,352	1	8,352	
<i>Temperatura</i> (Q)	52,30	1	52,30	
<i>Fluxo</i> (L)	0,0008109	1	0,0008109	
<i>Fluxo</i> (Q)	28,30	1	28,30	
Erro	-	-		
Total	256,9	8		

Tabela I.82: ANOVA Saturada Resolução - Dados Transformados  $t_5$  e  $t_6$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Proporção Solvente</i> (L)	108,6	1	108,6	238626	45,42%
%TEA(L)	53,76	1	53,76	118108	17,42%
%TEA(Q)	5,525	1	5,525	12138	2,13%
<i>Temperatura</i> (L)	8,352	1	8,352	18351	2,31%
<i>Temperatura</i> (Q)	52,30	1	52,30	114906	21,77%
<i>Fluxo</i> (Q)	28,30	1	28,30	62179	0,06464%
Erro	0,0009103	2	0,0004552		
Total	256,9	8			

Tabela I.83: ANOVA Condensada Resolução - Dados Transformados  $t_5$  e  $t_6$

I.7.5 Picos  $t_6$  e  $t_7$

Experiências	Prop.Solvente	%TEA	Temperatura	Fluxo	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	S/N
1	1	1	1	1	1,477	1,542	1,474	3,501
2	1	2	2	2	2,036	2,018	2,031	6,142
3	1	3	3	3	1,556	1,342	1,544	3,349
4	2	1	2	3	-0,001182	-0,1962	-0,03665	-53,78
5	2	2	3	1	0,3841	0,1540	0,04672	-22,28
6	2	3	1	2	0,5286	0,3582	0,4765	-7,210
7	3	1	3	2	1,021	1,060	0,9905	0,1951
8	3	2	1	3	1,404	1,365	1,395	2,846
9	3	3	2	1	1,337	1,083	1,255	1,661

Tabela I.84: Razão Sinal-Ruído - Dados Transformados  $t_6$  e  $t_7$

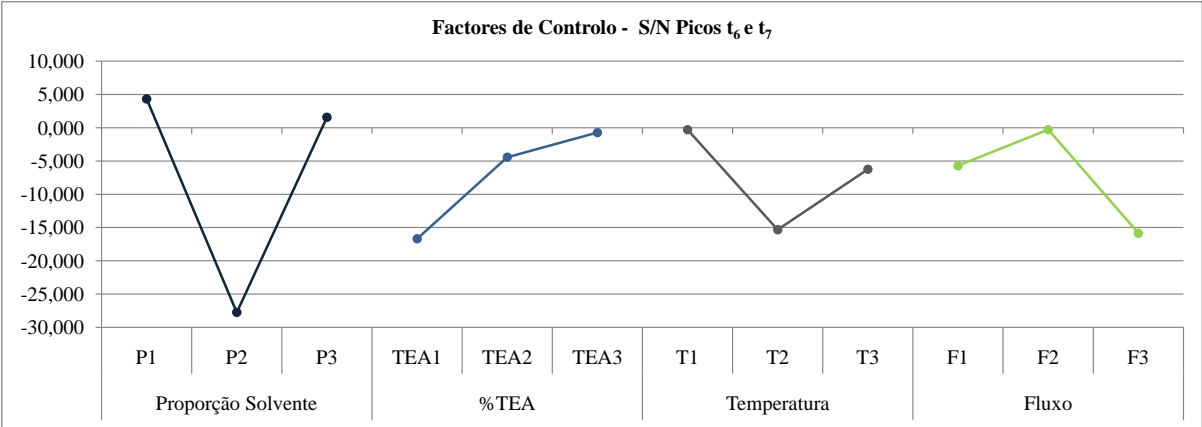


Figura I.63: Factores de Controlo sobre a Resolução - Dados Transformados  $t_6$  e  $t_7$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	11,45	1	11,45	
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	1886	1	1886	
<i>%TEA(L)</i>	382,1	1	382,1	
<i>%TEA(Q)</i>	36,69	1	36,69	
<i>Temperatura(L)</i>	53,24	1	53,24	
<i>Temperatura(Q)</i>	290,8	1	290,8	
<i>Fluxo (L)</i>	154,7	1	154,7	
<i>Fluxo (Q)</i>	220,2	1	220,2	
Erro	-	-	-	
Total	3035	8		

Tabela I.85: ANOVA Saturada Resolução - Dados Transformados  $t_6$  e  $t_7$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	1886	1	1886	11,49	56,72%
Erro	1149	7	164,2		
Total	3035	8			

Tabela I.86: ANOVA Condensada Resolução - Dados Transformados  $t_6$  e  $t_7$

## I.7.6 Picos $t_7$ e $t_8$

Experiências	<i>Prop.Solvente</i>	<i>%TEA</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fluxo</i>	$y_1$	$y_2$	$y_3$	S/N
1	1	1	1	1	1,820	1,785	1,818	5,141
2	1	2	2	2	0,9575	0,8537	0,9267	-0,8244
3	1	3	3	3	0,5589	0,02650	0,5182	-26,78
4	2	1	2	3	5,547	5,079	5,282	14,47
5	2	2	3	1	4,294	4,264	4,156	12,54
6	2	3	1	2	4,818	4,657	4,710	13,49
7	3	1	3	2	5,873	5,858	6,095	15,47
8	3	2	1	3	6,333	6,350	6,491	16,11
9	3	3	2	1	6,215	5,550	5,871	15,36

Tabela I.87: Razão Sinal-Ruído - Dados Transformados  $t_7$  e  $t_8$

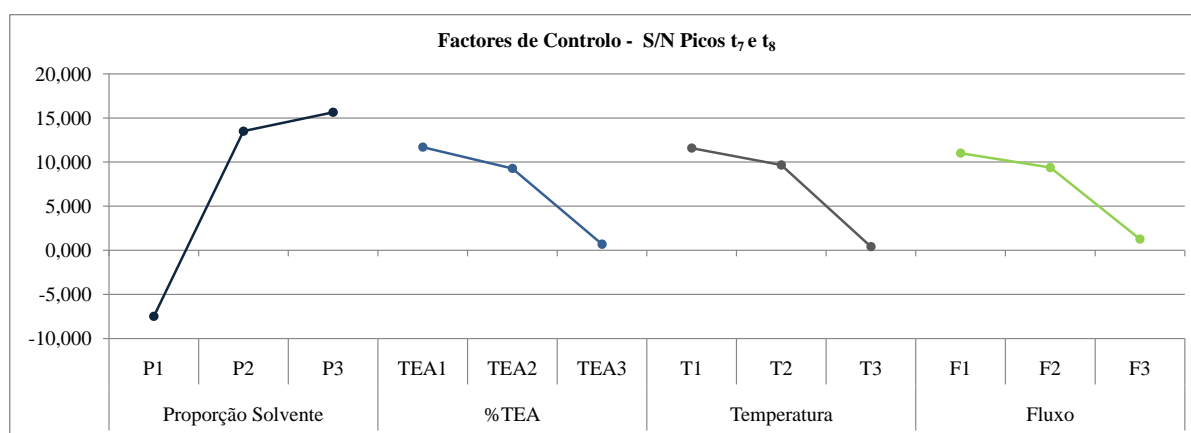


Figura I.64: Factores de Controlo sobre a Resolução - Dados Transformados  $t_7$  e  $t_8$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	803,0	1	803,0	
<i>Proporção Solvente(Q)</i>	177,6	1	177,6	
<i>%TEA(L)</i>	181,8	1	181,8	
<i>%TEA(Q)</i>	19,01	1	19,01	
<i>Temperatura(L)</i>	187,2	1	187,2	
<i>Temperatura(Q)</i>	26,98	1	26,98	
<i>Fluxo(L)</i>	142,5	1	142,5	
<i>Fluxo(Q)</i>	21,01	1	21,01	
Error	-	-		
Total SS	1559	8		

Tabela I.88: ANOVA Saturada Resolução - Dados Transformados  $t_7$  e  $t_8$

Factor	SS	g.l.	MS	$F_0$	$\rho$
<i>Proporção Solvente(L)</i>	803,0	1	803,0	7,435	44,58%
Erro	756,0	7	108,0		
Total	1559	8			

Tabela I.89: ANOVA Condensada Resolução - Dados Transformados  $t_7$  e  $t_8$



## Anexo J

### Experiências de Confirmação

#### J.1 Método de Separação 1

Área	M1	R1		R2		R3	
		0,03847	0,03885	0,03741	0,03749	0,03954	0,04020
	M2	R1		R2		R3	
		0,04874	0,05035	0,04661	0,04991	0,05087	0,05078
	M3	R1		R2		R3	
		0,05963	0,06059	0,05733	0,05695	0,06194	0,06423

Tabela J.1: Resultados Experiências Confirmação Área - Método 1 4.4'-MDI

TR e TW	R1			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	16,02	31,40	16,01	29,60
	R2			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	16,07	30,10	16,06	31,20
	R3			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	16,06	32,60	16,07	35,00

Tabela J.2: Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 1 4.4'-MDI

Área	M1	R1		R2		R3	
		37,49	37,37	37,89	37,98	37,08	36,77
	M2	R1		R2		R3	
		22,73	22,87	23,29	23,21	22,16	22,52
	M3	R1		R2		R3	
		35,85	35,78	36,22	36,00	35,49	35,56

Tabela J.3: Resultados Experiências Confirmação Área - Método 1 HDI

TR e TW	R1			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	11,83	29,70	11,83	29,40
	R2			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	11,37	39,30	11,37	37,70
	R3			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	11,34	39,00	11,34	39,50

Tabela J.4: Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 1 HDI

Área	M1	R1		R2		R3	
		5,888	5,916	5,861	5,895	5,915	5,936
	M2	R1		R2		R3	
		7,497	7,520	7,520	7,496	7,473	7,466
	M3	R1		R2		R3	
		17,95	17,82	17,99	17,81	17,90	17,82

Tabela J.5: Resultados Experiências Confirmação Área - Método 1 Ciclohexil



TR e TW	R1			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	5,855	18,40	5,856	18,60
	R2			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	5,862	21,70	5,862	20,70
	R3			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	5,861	22,50	5,861	21,40

Tabela J.6: Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 1 Ciclohexil

Área	M1	R1		R2		R3	
		0,2582	0,2607	0,2472	0,2578	0,2692	0,2636
	M2	R1		R2		R3	
		0,3843	0,3833	0,4056	0,3958	0,3631	0,3708
	M3	R1		R2		R3	
		0,8834	0,8850	0,9015	0,9001	0,8652	0,8698

Tabela J.7: Resultados Experiências Confirmação Área - Método 1 NDI

TR e TW	R1			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	13,47	35,60	13,47	36,10
	R2			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	13,51	35,70	13,51	37,90
	R3			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	13,53	31,60	13,53	32,30

Tabela J.8: Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 1 NDI

Área	M1	R1		R2		R3	
		6,894	6,877	6,839	6,768	6,950	6,986
	M2	R1		R2		R3	
		7,612	7,624	7,580	7,591	7,645	7,657
	M3	R1		R2		R3	
		17,27	17,24	17,28	17,24	17,26	17,25

Tabela J.9: Resultados Experiências Confirmação Área - Método 1 Fenil

TR e TW	R1			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	4,905	17,90	4,906	18,00
	R2			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	4,908	21,20	4,908	21,40
	R3			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	4,906	21,40	4,908	21,30

Tabela J.10: Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 1 Fenil

Área	M1	R1		R2		R3	
		1,088	1,106	1,096	1,122	1,080	1,090
	M2	R1		R2		R3	
		1,425	1,429	1,469	1,468	1,382	1,390
	M3	R1		R2		R3	
		3,719	3,679	3,764	3,726	3,674	3,632

Tabela J.11: Resultados Experiências Confirmação Área - Método 1 PI

TR e TW	R1			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	4,905	17,90	4,906	18,00
	R2			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	4,908	21,20	4,908	21,40
	R3			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	4,906	21,40	4,908	21,30

Tabela J.12: Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 1 PI

## J.2 Método de Separação 2

Área	M1	R1		R2		R3	
		2,119	2,115	2,105	2,121	2,134	2,108
	M2	R1		R2		R3	
		4,369	4,307	4,396	4,369	4,341	4,245
	M3	R1		R2		R3	
		6,832	6,810	6,745	6,694	6,919	6,926

Tabela J.13: Resultados Experiências Confirmação Área - Método 2 2.6-TDI

TR e TW	R1			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	3,157	14,10	3,157	13,60
	R2			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	3,178	11,10	3,177	10,80
	R3			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	3,162	13,30	3,161	13,00

Tabela J.14: Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 2 2.6-TDI

Área	M1	R1		R2		R3	
		9,229	9,261	9,268	9,250	9,190	9,272
	M2	R1		R2		R3	
		10,15	10,17	10,28	10,22	10,02	10,13
	M3	R1		R2		R3	
		10,71	10,70	10,85	10,87	10,58	10,53

Tabela J.15: Resultados Experiências Confirmação Área - Método 2 2.4-TDI

TR e TW	R1			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	3,663	13,40	3,663	13,60
	R2			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	3,669	13,80	3,668	13,90
	R3			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	3,648	13,20	3,647	12,70

Tabela J.16: Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 2 2.4-TDI

Área	M1	R1		R2		R3	
		0,1243	0,1263	0,1244	0,1258	0,1242	0,1267
	M2	R1		R2		R3	
		0,1903	0,1912	0,1885	0,1886	0,1921	0,1938
	M3	R1		R2		R3	
		0,3105	0,3110	0,3188	0,3171	0,3022	0,3048

Tabela J.17: Resultados Experiências Confirmação Área - Método 2 Dímero

TR e TW	R1			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	16,56	47,80	16,56	46,80
	R2			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	16,61	45,70	16,61	45,40
	R3			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	16,48	43,80	16,47	43,10

Tabela J.18: Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 2 Dímero

### J.3 Método de Separação 3

Área	M1	R1		R2		R3	
		0,3521	0,3433	0,3521	0,3448	y13	0,3419
	M2	R1		R2		R3	
		0,4613	0,4655	0,4613	0,4645	y13	0,4665
	M3	R1		R2		R3	
		0,9560	0,9787	0,9560	0,9611	y13	0,9962

Tabela J.19: Resultados Experiências Confirmação Área - Método 3 4.4'-MDI

TR e TW	R1			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	19,35	45,30	19,36	43,90
	R2			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	19,33	45,30	19,34	46,60
	R3			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	19,34	50,70	19,33	51,60

Tabela J.20: Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 3 4.4'-MDI

Área	M1	R1		R2		R3	
		1,617	1,601	1,617	1,623	y13	1,579
	M2	R1		R2		R3	
		2,076	2,102	2,076	2,096	y13	2,108
	M3	R1		R2		R3	
		4,524	4,522	4,524	4,552	y13	4,493

Tabela J.21: Resultados Experiências Confirmação Área - Método 3 HDI

TR e TW	R1			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	7,439	21,70	7,439	21,20
	R2			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	7,430	21,80	7,430	22,30
	R3			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	7,429	22,00	7,431	24,00

Tabela J.22: Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 3 HDI

Área	M1	R1		R2		R3	
		3,672	3,625	3,672	3,662	y13	3,588
	M2	R1		R2		R3	
		4,580	4,562	4,580	4,587	y13	4,537
	M3	R1		R2		R3	
		10,83	10,77	10,83	10,82	y13	10,72

Tabela J.23: Resultados Experiências Confirmação Área - Método 3 Ciclohexil



TR e TW	R1			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	3,667	11,60	3,667	11,80
	R2			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	3,660	12,20	3,660	11,90
	R3			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	3,660	12,00	3,660	12,20

Tabela J.24: Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 3 Ciclohexil

Área	M1	R1		R2		R3	
		20,65	20,35	20,65	20,70	y13	20,01
	M2	R1		R2		R3	
		12,46	12,70	12,46	12,59	y13	12,80
	M3	R1		R2		R3	
		20,20	20,14	20,20	20,29	y13	19,99

Tabela J.25: Resultados Experiências Confirmação Área - Método 3 NDI

TR e TW	R1			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	8,215	12,50	8,217	11,30
	R2			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	8,495	31,70	8,493	33,30
	R3			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	8,494	32,30	8,491	33,50

Tabela J.26: Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 3 NDI

Área	M1	R1		R2		R3	
		4,361	4,539	4,361	4,319	y13	4,759
	M2	R1		R2		R3	
		4,932	4,996	4,932	5,005	y13	4,987
	M3	R1		R2		R3	
		11,32	11,28	11,32	11,25	y13	11,31

Tabela J.27: Resultados Experiências Confirmação Área - Método 3 Fenil

TR e TW	R1			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	2,998	13,50	2,998	12,70
	R2			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	2,988	13,70	2,989	13,50
	R3			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	2,990	14,10	2,989	13,40

Tabela J.28: Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 3 Fenil

Área	M1	R1		R2		R3	
		0,4503	0,4740	0,4503	0,4607	y13	0,4873
	M2	R1		R2		R3	
		0,5649	0,5676	0,5649	0,5678	y13	0,5673
	M3	R1		R2		R3	
		1,530	1,518	1,530	1,531	y13	1,505

Tabela J.29: Resultados Experiências Confirmação Área - Método 3 PI

TR e TW	R1			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	3,843	10,00	3,843	10,00
	R2			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	3,847	10,40	3,845	10,10
	R3			
	TR1	TW1	TR2	TW2
	3,843	10,20	3,845	10,00

Tabela J.30: Resultados Experiências Confirmação TR e TW - Método 3 PI